

ANNEE 1960 1961

THESE

présentée

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY
MENTION "PHARMACIE"

PAR

CLAUDE PIERRE FREUND
PHARMACIEN

EX-PREPARATEUR DE TOXICOLOGIE
ASSISTANT DE LA CHAIRE DE TOXICOLOGIE
DIPLOME D'ETUDES SPECIALES DE SEROLOGIE

NE LE 12 MARS 1935 A NEUVES-MAISONS M.M.



DOSAGE DU BERYLLIUM PAR LE CHROMAZUROL S.
APPLICATION A LA DETERMINATION DE CET ELEMENT DANS LES MINERAUX
ET LES TISSUS ANIMAUX

SOUTENUE LE

1961

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT

M. LE DOYEN KAYSER

JUGES

M. LE PROFESSEUR BLOCH

MELLE LE PROFESSEUR BESSON



ANNEE 1960 1961

THESE

présentée

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY
MENTION "PHARMACIE"

PAR

CLAUDE PIERRE FREUND
PHARMACIEN

EX-PREPARATEUR DE TOXICOLOGIE
ASSISTANT DE LA CHAIRE DE TOXICOLOGIE
DIPLOME D'ETUDES SPECIALES DE SEROLOGIE

NE LE 12 MARS 1935 A NEUVES-MAISONS M.M.



DOSAGE DU BERYLLIUM PAR LE CHROMAZUROL S.
APPLICATION A LA DETERMINATION DE CET ELEMENT DANS LES MINERAUX
ET LES TISSUS ANIMAUX

SOUTENUE LE

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT

M. LE DOYEN KAYSER

JUGES

M. LE PROFESSEUR BLOCH

MELLE LE PROFESSEUR BESSON



THESE

LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

CLAUDE BERGE

LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS



LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

DOSSIER DE BREVET DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
LA DIRECTION DE LA BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : F. KAYSER

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE PRINCIPAL

B. SEUROT

PERSONNEL ENSEIGNANT

PROFESSEURS

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Matière médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J. G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J. M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Mlle	BESSON S.	Pharmacodynamie

MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES

MM.	BENE R.	Microbiologie
	MIRJOLET M. (délégué)	Sciences physico-chimiques
	PIERFITTE M. (délégué)	Chimie biologique

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J. G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
	BLOCH J. M.	Chimie minérale
	SOLEIL J.	Chimie organique
	BERNANOSE A.	Optique et acoustique
	GRANGER (Professeur à la Faculté de Droit)	Déontologie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0013

Mlle BESSON S.	Techniques spéciales et méthodes modernes d'analyses
MM. BENE R.	Bactériologie
ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
Mme LASSEUR A.	Techniques spéciales d'analyses bactériologiques
MM. MIRJOLET M.	Chimie analytique
PIERFITTE M.	C. E. S. Chimie biologique
Mlle HEINRICH S.	Matière médicale

CHEFS DE TRAVAUX

M. ANZIANI P.	Chimie
Mme LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
MM. VILLOUTREIX J. (Stagiaire)	Micrographie
MARTIN J. A. (délégué)	Chimie
Mlle GIRARD Th. (déléguée)	Microbiologie technique
Mlle LAURENT F. (déléguée)	Physique
Mlle DAUCHY S. (déléguée)	Chimie biologique
Mlle HEINRICH S. (déléguée)	Sciences pharmaceutiques

Doyen honoraire : M. RICHARD, Recteur de l'Académie de
MONTPELLIER.

Professeurs honoraires : M. CORDEBARD - M. DOURIS.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A MES PARENTS,

qui m'ont toujours réservé le meilleur
d'eux-mêmes, modeste témoignage de
ma profonde affection et gage de ma
filiale reconnaissance.

A tous les miens et à tous mes amis.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Doyen KAYSER
Professeur de Chimie

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur BLOCH
Professeur de Toxicologie

Mademoiselle le Professeur BESSON
Professeur de Pharmacodynamie

A TOUS NOS MAITRES DE LA FACULTE DE
PHARMACIE DE NANCY

Hommage respectueux et reconnaissant.

TABLE DES MATIERES

=====

	Pages :
<u>AVANT-PROPOS</u>	IV
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1</u> : Etude Bibliographique : Les méthodes de dosage du Béryllium	3
a) Dosages gravimétriques	3
1- Pesée de l'oxyde	3
2- Pesée du pyrophosphate	3
b) Dosages colorimétriques	4
c) Dosages fluorométriques	5
d) Dosages polarographiques, chromatographiques, spectrographiques	6
<u>CHAPITRE 2</u> : Recherches personnelles - Essais préliminaires	
Choix d'un réactif	7
1) Essais d'extraction du Béryllium	7
2) Essais de complexation du Béryllium	8
3) Etude du Chromazurol S	8
<u>CHAPITRE 3</u> : Conditions de précipitation sélective et quantitative d'un complexe Béryllium-Chromazurol S	10
a) Influence du pH sur la floculation	10
1) En milieu acide	10
2) En milieu neutre et alcalin	11
b) Influence de la température sur la précipitation du complexe	11
c) Influence de la concentration en électrolytes	11
d) Influence de l'excès de chromazurol S.	13
e) Essais de solubilité du complexe	13
f) Spécificité de la réaction béryllium-chromazurol S	15
<u>CHAPITRE 4</u> : Détermination de la formule du complexe Béryllium-Chromazurol S	16
1) Analyse des constituants du précipité	16
a) Préparation de grosses quantités de complexe	16
b) Dosage du béryllium dans le complexe	16
1) Destruction de la matière organique	16
2) Dosage du béryllium	17
c) Dosage du chromazurol S dans le complexe	17
1) Dosage du chlore dans le chromazurol S	18
2) Dosage du chlore dans le complexe	18

d) Calcul de la formule du complexe déterminée par l'analyse	19
2) Etude de la composition du complexe en phase aqueuse, grâce à la méthode des variations continues	19
a) Principe de la méthode	19
b) Spectres d'absorption du complexe et du chromazurol S.	20
c) Méthode des variations continues modifiées par Vosburgh	20

<u>CHAPITRE 5</u> : Dosage du béryllium grâce au chromazurol S qui lui est combiné	23
A) Dosage du béryllium par la méthode colorimétrique	23
1) Colorimétrie des solutions du complexe dans le mélange butanone-éthanol	24
2) Colorimétrie en milieu sodique	24
3) Colorimétrie en milieu neutre	26
B) Dosage du béryllium par réduction titanométrique du chromazurol S qui lui est associé	28
1) Réduction du chromazurol S en milieu sodique par les ions Ti^{3+}	28
a) Solution titaneuse titrée	28
b) Réduction du chromazurol S	28
c) Essai à blanc	28
d) Protocole définitif	29
e) Etude potentiométrique de la réduction du chromazurol S par les ions Ti^{3+}	29
f) Dosages de solutions de chromazurol S de titre variable par la solution titaneuse	30
2) Dosage du complexe béryllium-chromazurol S avec la solution titaneuse titrée	33
C) Etude du dosage du chromazurol S et du béryllium qui lui est combiné par la méthode coulométrique	35
1) Principe de la coulométrie	35
2) Conditions expérimentales d'application de la méthode au dosage du chromazurol S	36
3) Appareillage	37
4) Rapport entre le poids de chromazurol S et le nombre de coulombs	37
5) Technique	38
a) Essai à blanc	38
b) Dosage du chromazurol S.	38
c) Essais préliminaires	38
6) Résultats obtenus	39

a) Dosages de solutions pures de chromazurol S	39
b) Dosages du complexe béryllium-chromazurol S	40
c) Conclusions	41
<u>CHAPITRE 6</u> : Applications de la méthode de dosage du béryllium par le chromazurol S	42
A) Dosage du béryllium métal	42
1) Mise en solution du béryllium	42
2) Dosage du métal	42
B) Dosage du béryllium dans le béryl	43
1) Attaque du béryl et solubilisation du béryllium	44
a) Technique de Huré et Ferrer	44
b) Technique de Huguet et Bamberger	44
2) Dosage du béryllium dans le béryl grâce à une méthode de référence-Vérification de cette méthode	44
3) Dosage du béryllium dans le béryl par le chromazurol S.	45
C) Etude de la localisation du béryllium dans l'organisme - Dosage de cet élément dans les organes par la méthode au chromazurol s.	48
1) Toxicité du béryllium en fonction de la voie d'introduction - Etude théorique	48
a) Voie buccale	48
b) Voie intra-veineuse	48
c) Voie intra-péritonéale	48
d) Voie pulmonaire	49
2) Rôle de l'anion lié au béryllium	49
3) Localisation du béryllium dans l'organisme	49
4) Résultats expérimentaux-vérification de la méthode de dosage du béryllium par le chromazurol S en présence d'organes animaux	50
a) Minéralisation	50
b) Dosage du béryllium	50
1) Influence des phosphates	50
2) Elimination des phosphates	51
5) Essais d'intoxication de cobayes par voie pulmonaire et dosage du béryllium dans ces animaux	53
6) Intoxication d'un cobaye par voie buccale	56
7) Intoxication à la suite d'injection intra-péritonéales	57
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	58
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	61

- A V A N T - P R O P O S -

=====

Avant d'aborder l'exposé de nos résultats, nous tenons à rendre hommage ici à tous ceux dont le dévouement a permis la réalisation de ce travail.

Monsieur le Doyen KAYSER nous a fait beaucoup d'honneur en acceptant de présider le Jury de cette thèse, après nous avoir particulièrement aidé lors de la rédaction de ce travail par des conseils judicieux et utiles.

Nous le prions de trouver ici exprimée notre profonde et respectueuse reconnaissance.

Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir remercier notre Maître, Monsieur le Professeur BLOCH, qui nous a accueilli dans son Laboratoire dès notre première année à la Faculté.

C'est à lui que nous devons la plus grande partie de notre thèse, au service de laquelle il a voulu mettre toute sa science et toute sa passion.

Pendant six années ses conseils et son aide nous furent dispensés avec la plus grande compétence et une infinie complaisance.

Que Monsieur le Professeur BLOCH trouve ici un faible témoignage de notre immense gratitude.

Notre reconnaissance va également à Mademoiselle le Professeur BESSON qui nous a fait l'honneur d'accepter d'être juge de cette thèse après nous avoir aimablement aidé à sa rédaction.

Nous remercions également Mademoiselle BESSON de nous avoir fourni des animaux d'expérimentation et nous la prions d'agréer, l'expression de nos sentiments les plus respectueux.

A maintes reprises Monsieur le Professeur MIRJOLET nous a réservé un accueil des plus chaleureux dans son Laboratoire où il nous a toujours fourni les renseignements les plus précieux. Qu'il veuille bien trouver ici nos remerciements les plus sincères.

Nous n'aurons garde d'oublier Mademoiselle VIGNERON dont l'aide nous fut très utile ainsi que nos camarades de laboratoire qui nous ont toujours entouré de leur cordiale sympathie et dont nous garderons le meilleur souvenir.

- INTRODUCTION -

=====

Le béryllium, qui était autrefois connu sous le nom de glucinium par suite de la saveur sucrée de ses sels, a été découvert par Bussy et Wöhler en 1828. C'est donc un "vieux métal", qui n'est cependant devenu un métal industriel qu'à partir de 1935.

Jusque là, son utilisation se limitait à la fabrication de quelques alliages pour outils de sécurité, ou à son emploi comme désoxydant, à dose infime, dans les bronzes.

Depuis une vingtaine d'années, l'essor de la physique moderne a fait découvrir de nouvelles propriétés du béryllium : sa remarquable transparence aux rayons X (dix sept fois plus grande que celle de l'aluminium) le fait utiliser comme fenêtre de sortie des tubes producteurs de rayons X ; dans le domaine de la physique nucléaire, il est employé comme producteur ou ralentisseur de neutrons.

Enfin sont apparus de nombreux alliages à caractéristiques mécaniques élevées, et très résistants aux acides (Be-Cu, Be-Ni-Fe-Cr).

On comprend alors pourquoi la production annuelle mondiale de béryllium est passée, depuis la dernière guerre, de quelques dizaines à quelques centaines de tonnes. C'est à la suite de cette augmentation de la production qu'ont été signalées les premières intoxications par le béryllium.

Depuis la découverte de ce métal, il n'était pas tenu pour plus toxique que l'aluminium. Il n'y a guère que vingt ans que l'on connaît sa véritable toxicité.

Les premières intoxications sont notées en Allemagne en 1933, mais elles n'éveillent à l'époque qu'un écho très modeste dans le monde médical. Quelques années plus tard apparaissent de nombreuses publications en Amérique, imputant au béryllium beaucoup de pneumopathies aiguës et chroniques. Depuis lors, les publications relatant de telles intoxications sont de plus en plus fréquentes.

En dehors des manifestations irritatives constatées sur la peau l'appareil oculaire et le rhinopharynx, ce sont les pneumopathies qui sont de loin les plus courantes. Le diagnostic est très difficile : il est dominé par la connaissance de la profession du malade. Quant au pronostic, s'il est

généralement favorable dans les pneumopathies aiguës, il est au contraire toujours très grave dans les pneumopathies chroniques, où le nombre des décès est proche de 25 pour 100. Une réglementation très sévère a donc été édictée dans les usines qui produisent ou utilisent le béryllium. En général, on n'admet pas plus de 1 mg de béryllium par m³ d'air comme taux moyen, et 25 mg comme maximum tolérable seulement pendant quelques heures.

De plus, des articles très récents signalent la présence de Be dans l'eau d'alimentation et les eaux résiduaires (87).

Il a donc fallu chercher des méthodes permettant le dosage de microquantités de béryllium. Nous passerons en revue dans notre étude bibliographique, les méthodes actuellement utilisées. Nous montrerons que chacune d'entre elles ne permet un dosage plus ou moins précis que dans une gamme très restreinte de poids de béryllium.

Nous avons alors pensé qu'il serait intéressant de mettre au point une technique permettant d'évaluer avec précision et grâce à un même réactif, des quantités de béryllium allant des doses toxicologiques courantes, aux quantités utilisées en chimie analytique classique.

Antoine (6) avait déjà réussi, grâce à un colorant dérivé du triphénylméthane, à appliquer sa méthode de dosage de l'aluminium au dosage du béryllium en solution pure. Mais la réaction n'est pas du tout spécifique. La technique que nous allons décrire dans ce travail est au contraire très spécifique, et ne demande, pour son utilisation, que le minimum de temps et le minimum d'appareils quand on la compare aux méthodes classiques. Et comme nous sommes parvenu à doser des poids très variables de béryllium, nous avons ensuite cherché à appliquer cette technique à la détermination du béryllium dans les minerais et dans les organes d'animaux intoxiqués par ce métal.

oooOooo

- C H A P I T R E I -
=====

E T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E

- C H A P I T R E I -

=====

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LES METHODES DE DOSAGE DU BERYLLIUM.

Le béryllium ou glucinium a été longtemps confondu avec l'aluminium, qui l'accompagne souvent dans ses minerais, d'autant plus que les réactions analytiques de ces deux métaux sont très voisines.

Les dosages du béryllium effectués par les méthodes classiques étaient presque toujours fortement erronés par excès, car la séparation quantitative du béryllium et de l'aluminium, ou même du fer, constituait une opération longue et difficile. A l'heure actuelle, l'emploi du complexon III (14), ou sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique, permet d'éliminer cette difficulté. En effet, ce réactif empêche la précipitation de la plupart des hydroxydes et notamment des hydroxydes d'aluminium, de fer, de chrome, alors que l'hydroxyde de béryllium précipite quantitativement. Ce précieux réactif est donc utilisé très souvent dans les différents types de dosage du béryllium.

Nous allons les résumer en insistant surtout sur les méthodes photolorimétriques.

a) Dosages gravimétriques du béryllium.

1°) Pesée de l'oxyde OBe (Charlot 17)

Cette méthode est peu avantageuse car le rapport $\frac{\text{Be}}{\text{OBe}} = 0,3603$ ne peut fournir des résultats bien précis pour de très petites quantités de métal. Elle consiste à précipiter à pH 8,5 l'hydroxyde de béryllium par l'ammoniaque, puis à calciner cet hydroxyde à 1100° C et à peser l'oxyde. On peut également précipiter le béryllium grâce à la 8-hydroxyquinoléine ou oxine ; l'oxinate est ensuite calciné et se transforme en oxyde. Malgré la faiblesse du rapport pondéral $\frac{\text{Be}}{\text{OBe}}$, certains auteurs (in Pascal 52) préfèrent cette technique à la suivante qui consiste à peser le pyrophosphate de béryllium.

2°) Pesée du pyrophosphate de béryllium

En effet ces auteurs pensent que l'on risque ainsi d'obtenir un

précipité de composition non stoechiométrique. Mais malgré ces critiques, cette méthode peut être considérée comme méthode de référence et nous l'avons utilisée à ce titre. En effet Antoine (6) a montré que les résultats obtenus par la technique de Cupr (in Airoldi 2) sont très précis. Elle consiste à précipier à pH 5,5 le phosphate ammoniaco-béryllien $\text{P}_2\text{O}_7\text{Be}_2$, dans des conditions strictes, puis à le calciner à température fixe. Nous avons groupé nos résultats expérimentaux page 16 où nous décrivons également en détail le mode opératoire utilisé.

Il faut noter que le rapport $\frac{2 \text{ Be}}{\text{P}_2\text{O}_7\text{Be}_2} = 0,0939$ est favorable et permet d'obtenir une bonne précision.

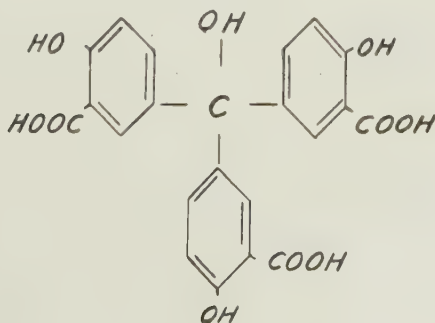
Par contre, les techniques plus récentes de Aguilo Ferrer (25) et Huré (37), qui pèsent également le béryllium sous forme de pyrophosphate, ne nous ont pas donné de résultats reproductibles. Nous avons utilisé (voir page 44) la nouvelle technique de Huguet (35) pour doser le béryllium dans le béryl. Ce dernier n'emploie pas de FH pour solubiliser SiO_2 contenue dans le béryl. Il termine le dosage comme Airoldi et obtient d'excellents résultats.

3°) Enfin Sen Gupta (59) pèse le béryllium à l'état de fluobéryllate de baryum.

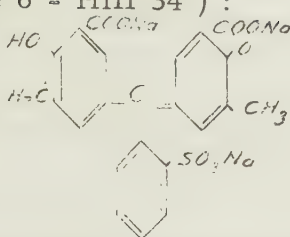
Signalons que très récemment, plusieurs méthodes gravimétriques ont été décrites, dans lesquelles les auteurs (30 - 55) emploient divers réactifs organiques cétoniques ou hydroxylés tel que l'acétyl-3 - hexanone 2.

b) Dosages colorimétriques du béryllium.

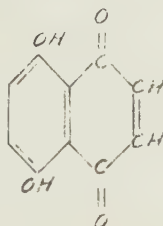
Comme l'aluminium, le béryllium réagit surtout avec les colorants possédant des fonctions hydroxyles ou quinoniques, notamment les molécules du groupe de l'hydroxytriphénylméthane (6 - 5). On utilise l'aluminon (48 - 60 20 - 47) ou sel d'ammonium de l'acide aurine tricarboxylique :



L'Eriochrome cyanine (Antoine 6 - Hill 34) :



ou bien des dérivés de l'anthraquinone comme la quinizarine (54) ou 1-4 dihydroxyanthraquinone, la naphthazarine ou 5-8 dihydroxy 1-4 naphthoquinone (40 - 54) de formule :



et l'acide 2 - phénoxyquinizarine 3-4' disulfonique (50).

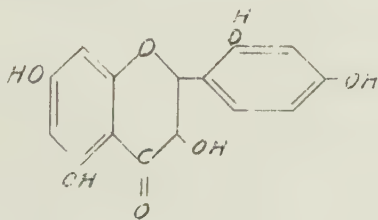
La 8- hydroxyquinoléine ou oxine donne également un complexe avec le béryllium (8 - 27 - 7). Au lieu de le détruire par chauffage et de peser OBe, on peut le dissoudre dans le chloroforme et apprécier la coloration obtenue au photomètre.

Des réactifs plus spécifiques du béryllium sont également employés. Ils sont tous hydroxylés et la plupart sont sulfonés et carboxylés. Les Béryllons I et II (44 - 12 - 36 - 18 - 23), issus de la copulation de l'acide H (ou acide I naphtol, 3,6 disulfonique) avec lui-même (Béryllon I) ou avec l'acide chromotropique (Béryllon II) sont employés depuis quatre ans, ainsi que la néothorone (61), ou acide o. arsonophénylazochromotropique. Citons également la pentahydroxyflavone (26), la gossypin (11) ou hydroxyde de triméthyl-B-hydroxyéthylammonium.

Nous avons surtout utilisé le Chromazurol S, cité in Sandell (57) et étudié par Wood (78). Ce réactif est un dérivé du triphénylméthane et comme sa structure se rapproche beaucoup de l'ériochrome cyanine utilisée par Antoine, nous avons pensé qu'il pourrait, comme ce dernier colorant, donner de bons résultats avec le béryllium.

c) Dosages fluorométriques.

Un seul réactif donne de bons résultats; c'est le morin qui est un pentahydroxyflavonol de formule :



Cette méthode permet de doser jusqu'à 0,01 microgramme de béryllium (62 - 67), mais l'erreur peut parfois atteindre 20 pour 100.

d) Dosages polarographiques, chromatographiques, spectrographiques.

Depuis 1948, sont apparues quelques méthodes de dosages polarographiques (74 - 31 - 41) du béryllium. D'après les résultats publiés, il semble que les quantités de béryllium dosables par cette méthode correspondent à peu près à celles dosables par photolorimétrie.

C'est Harasawa (32) qui pensa le premier à caractériser le béryllium par chromatographie grâce à la quinalizarine. Agrinier (1) a mis au point très récemment un dosage semi-quantitatif du béryllium dans les roches et le sol. Il révèle également le béryllium avec la quinalizarine (76) et obtient d'excellents résultats.

Enfin l'industrie utilise depuis peu de temps des techniques spectrographiques pour rechercher ou doser grossièrement le béryllium dans les minerais, les alliages (38 - 4 - 53) ou dans l'atmosphère.

En résumé, nous avons vu que les méthodes gravimétriques décrites ci-dessus permettent de doser au minimum quelques milligrammes de béryllium, les méthodes colorimétriques de 0,01 gramme à quelques microgrammes, et les méthodes fluorométriques, polarographiques, spectrographiques vont jusqu'à une sensibilité de 0,01 microgramme. Le Chromazurol, à lui seul, nous a permis de doser des poids de béryllium compris entre 1 microgramme et quelques milligrammes. Ses solutions aqueuses sont de préparation facile ; elles sont stables. Aussi avons nous choisi ce réactif ; nous en parlerons plus longuement dans le chapitre suivant.

- C H A P I T R E I I -
=====

R E C H E R C H E S P E R S O N N E L L E S

- C H A P I T R E I I -

=====

RECHERCHES PERSONNELLES

Essais préliminaires - Choix d'un réactif du Béryllium.

1°) Essais d'extraction du béryllium :

Au début de notre travail, nous nous étions donné pour but la recherche d'une méthode d'extraction sélective du béryllium présent en phase aqueuse, grâce à un solvant organique. Dans ce but, nous avons préparé des complexes du béryllium et de la plupart de ses réactifs décrits actuellement, et dont nous venons de faire l'étude succincte, ou de réactifs dont la formule nous incitait à penser qu'ils pouvaient réagir avec le béryllium.

Nous avons essayé notamment l'aluminon (76), la quinalizarine (76), le morin (76), le curcumin (76), l'oxine (7 - 8 - 27), l'ériochrome-cyanine (6), le dibenzoylméthane, l'acétylacétone (52), la diphénylthiocarbazone, la diphénylcarbazone, le diéthylthiocarbamate de sodium (76), le cupferron, le sel trisodique de l'ac. 3 - (2 arsénophénylazo) - 4,5 dihydroxy - 2,7 naphtalène disulfonique (76).

Puis nous avons cherché à extraire quantitativement les complexes obtenus grâce à divers solvants organiques polaires et non polaires, comme des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, isoamylol, octanol), des esters (bromure d'éthyle, chloracétate d'éthyle, salicylate de méthyle, acétate d'isoamyle), des cétones (éthylcétone, acétylacétone, méthylisobutylcétone, méthyléthylcétone), des solvants halogénés (tétrachlorure d'acétylène, chloroforme, bromoforme, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène) des hydrocarbures (éther de pétrole, benzène, toluène, cyclohexane, décahydronaphtalène), des solvants basiques (pyridine, quinoléine) enfin l'oxyde d'éthyle et le dioxanne.

Dans tous les cas, le complexe formé s'est révélé très peu soluble. Seul l'acétylacétonate de béryllium est relativement soluble dans le benzène mais le coefficient de partage eau-solvant ne nous a jamais permis d'obtenir une extraction quantitative même en effectuant plusieurs extractions successives.

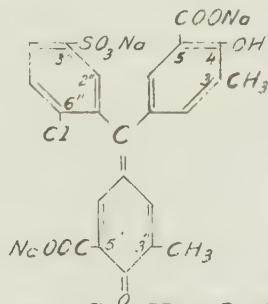
2°) Nous avons ensuite essayé d'introduire le béryllium dans un complexe tel que celui obtenu avec le réactif de Montéqui, c'est-à-dire un complexe du type $(\text{Hg}(\text{SCN})_4) \text{ M}(16)$ où M peut être Zn, Co, Cu ou Cd, ou encore de l'extraire directement de ses solutions en présence de SCNNH_4 par l'éther sulfurique. Là encore nous avons obtenu un résultat négatif.

Nous nous sommes finalement contenté de choisir un réactif chimique très sensible, qui permette de doser rapidement et sélectivement des poids de béryllium allant de quelques microgrammes à quelques milligrammes. Nous avons réussi à précipiter sélectivement le béryllium sans avoir à l'extraire du milieu réactionnel, en présence d'autres cations très voisins, grâce au chromazurol S et au complexon III.

3°) Etude du chromazurol S.

C'est un colorant dérivé de la fuchsone, assez voisin de l'aluminon et de l'ériochromecyanine. Il est aussi appelé bleu brillant solochrome B, ériochromazurol S (Merck), Azurol S. Il est répertorié au British colour index sous le n° 723, dans lequel on le nomme aussi Antracrom Azurol B S et Gallochrome brilliant blue BLD. Il porte le n° 841 dans l'Index de Schulze (58).

C'est le sel trisodique de l'acide 3'' sulfo - 2'', 6'' dichloro - 3,3' diméthyl - 4 hydroxyfuchsone - 5,5' dicarboxylique :



Sa formule brute est $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{S Cl}_2\text{Na}_3$ et son poids moléculaire égal à 605 grammes. Il se présente sous forme d'une poudre brun rouge, amorphe, très soluble dans l'eau en lui communiquant une teinte jaune brun et un pH peu différent de 7.

Dès sa découverte en 1906 par Conzetti (58), il est utilisé comme mordant en teinturerie. Puis Revision (56) l'emploie en chimie analytique pour doser Th, en décolorant, par une solution titrée de fluorure, le complexe chromazurol S. - Th. Depuis lors, d'autres méthodes utilisant le chromazurol S sont apparues pour les dosages des ions Ni^{++} , Ce^{+++} , Th^{++++} , La^{+++} (45), Fe^{+++} (65), Al^{+++} (28).

Mais c'est Wood qui en 1954 (78) utilise pour la première fois le chromazurol S pour doser le Be : la méthode consiste à mélanger une solution d'un sel de Be amenée à pH 7 avec un excès de chromazurol S et à mesurer l'absorption du complexe rose obtenu. Cette technique est valable bien que les maximum d'absorption du complexe et du colorant soient

très voisins, à condition d'effectuer le dosage à 550 m μ . Dans ces conditions l'excès de réactif intervient peu. L'auteur parvient ainsi à doser de 0,5 à 20 μ g de Be. Mais cette méthode présente un grave inconvénient : les ions qui accompagnent le plus souvent le Be réagissent aussi bien que lui à ce pH avec le chromazurol S et enlèvent donc toute valeur au dosage quand ils sont présents. C'est surtout le cas de Al et de Fe que le béryl, principal minéral du Be, contient en grande quantité. Nous y reviendrons page 43.

Peu de temps après Wood, Theis (68) met au point un test sensible pour rechercher Be avec le chromazurol S. La recherche, selon Theis, peut se faire de deux manières : ou bien dans un tube à essai grâce à la coloration violacée que donne Be avec le chromazurol S à pH6, ou bien grâce à des essais à la touche, au même pH, sur une lame de verre. Mais Fe, Zr, Al, Cu rendent très difficile l'appréciation de ces essais qualitatifs. Avec un peu d'habitude, on parvient cependant, en utilisant cette technique, à mettre en évidence deux μ g de métal. Mais la méthode est uniquement qualitative.

Enfin Silverman et Shideler (63) appliquent une technique de dosage des fluorures, par décoloration du complexe Be - chromazurol S, au dosage du Be lui-même. La méthode est extrêmement sensible, mais très peu précise.

Ainsi peu de travaux ont été faits à propos du chromazurol S et les quelques méthodes décrites ne présentent pas de garanties suffisantes pour permettre des dosages exempts de critiques.

Dans cette thèse nous nous sommes donc efforcés de rendre spécifiques les dosages de Be par l'emploi du chromazurol S qui était déjà connu comme un réactif sensible de cet ion.

Dans ce but, nous avons cherché à précipiter sélectivement et quantitativement les complexes Be - chromazurol S et à déterminer leur formule.

Ces deux études nous ayant donné des résultats encourageants, nous avons mis au point des méthodes permettant de doser le précipité très coloré obtenu : notre choix s'est porté sur la méthode colorimétrique pour de très petites doses de Be ; pour des poids de complexe plus grands les méthodes titanométrique et coulométrique nous ont donné de bons résultats.

Dans un but de simplification, nous désignerons désormais le chromazurol S par l'abréviation ChrS.

- C H A P I T R E I I I -
=====

CONDITIONS DE PRECIPITATION SELECTIVE ET
QUANTITATIVE D'UN COMPLEXE
BERYLLIUM-CHROMAZUOLS.

- C H A P I T R E I I I -

=====

CONDITIONS DE PRECIPITATION SELECTIVE ET

QUANTITATIVE D'UN COMPLEXE

BERYLLIUM-CHROMAZUROL S

Dans l'étude approfondie qu'il a effectuée sur le ChrS, Wood (78) indique que les mélanges de ce réactif et de solution de Be doivent avoir des pH compris entre 6,8 et 7 pour que l'on puisse effectuer leur colorimétrie. Sinon il apparaît un précipité.

Nous nous sommes donc placé précisément dans les conditions décrites par Wood pour déterminer un précipité. Nous avons cherché à obtenir une précipitation quantitative, après quoi nous avons déterminé la formule du complexe insoluble.

Nous avons utilisé pendant tout ce travail du ChrS pur Merk et du sulfate de béryllium tétrahydraté pur pour analyse Analar BDH.

a) Influence du pH sur la floculation.

Nous préparons des mélanges équimoléculaires de solutions 0,001 M du sel de Be et du colorant, en ajoutant dans chaque essai une quantité suffisante d'un des mélanges suivants pour obtenir un pH allant de 1,5 à 12 : ClH - ClNH₄, acéto - acétique, ClNH₄ - NH₄OH, ou de la lessive de soude et ajustons le pH de chaque mélange au potentiomètre Radiometer.

Dans des essais parallèles, nous n'ajoutons pas de sulfate de Be au mélange, afin d'étudier la floculation du colorant seul.

1°) En milieu acide, de pH 1,5 à pH 4, la coloration des deux gammes passe du jaune au rose et les mélanges perdent leur limpidité. Il ne semble cependant pas que le complexe se forme à de tels pH : le trouble est dû au colorant seul dont la forme acide est insoluble dans l'eau. C'est ainsi que si l'on verse une petite quantité d'éthanol dans ces solutions, elles deviennent toutes deux rapidement limpides.

2°) En milieu neutre et alcalin :

Dès pH 4, les solutions contenant du Be se colorent en violet. Elles ne deviennent limpides qu'à pH 7. A partir de pH 7,5, tandis que la solution de colorant seul ne floccule pas, celle contenant Be se trouble de plus en plus et présente un précipité maximum à pH 8,2 - 8,5. Ce précipité est coloré en bleu et le liquide surnageant garde une teinte légèrement rosée. Dès que l'on dépasse ce pH en versant de la soude, les solutions redeviennent limpides et colorées en bleu intense. Quant au Chr. S. seul, il garde une coloration rose jusqu'à pH 8,5 et donne ensuite exactement les mêmes teintes que le mélange contenant le Be.

C'est donc (16) aux mêmes pH que ceux où se forme l'hydrate de Be que le complexe Be-Chr. S. semble présenter une floculation totale, soit à pH compris entre 7 et 8. Le complexe se dissout, et doit être dissocié, aux pH alcalins, car il fournit la même teinte que le colorant seul vers pH 12.

Nous étudierons ce problème de plus près à propos de la méthode des variations continues.

b) Influence de la température sur la précipitation du complexe.

A froid, la floculation est très lente. Après 10 minutes de séjour au bain-marie bouillant, elle semble totale car elle n'évolue plus, et le précipité présente des micelles suffisamment grosses pour permettre de les recueillir facilement par centrifugation. Il faut éviter toute ébullition du mélange, car l'ammoniaque se volatiliserait abondamment, et le pH reprendrait alors des valeurs voisines de 6,5 qui ne permettent plus la précipitation quantitative du complexe. Le moyen le plus simple est celui que nous avons utilisé dans tout notre travail : un séjour de 10 minutes au bain-marie bouillant.

c) Influence de la concentration en électrolytes.

Nous avons fait varier la concentration en électrolytes dans le mélange Be-Chr. S. afin de déterminer le poids minimum de sel qui produit une floculation totale. Nous préparons une solution aqueuse de ClNH_4 à 30 pour 100 et en ajoutons des quantités fixes aux mélanges, dans lesquels nous versons des quantités croissantes d'eau. Nous ajustons chaque fois le pH à une valeur égale à 8,3 avec de l'ammoniaque pure. La solution de Be a une molarité 0,0011 M et le Chr. S. 0,0033 M.

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU N° 1

Influence de la concentration en ClNH_4 sur la précipitation du
complexe (Be - ChrS)

N° du tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution de Be à 10 mg pour 1000. Solution de Chr. S. à 2 g pour 1000. Solution de ClNH_4 à 30 pour 100	2 cm ³ de chaque solution									
NH_4OH	5 gouttes (obtention de pH 8,3)									
H ₂ O, en cm ³	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Conc. finale pour 100 en ClNH_4	3,75	4	4,28	4,61	5	5,45	6	6,66	7,50	8,75
floculation	+	+	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++

Les différents tubes sont portés 10 mn au bain marie bouillant puis centrifugés. Nous cherchons ensuite si le liquide surnageant contient encore du complexe non floculé en y versant une solution de ClNH_4 . La floculation apparaît dans tous les tubes, mais elle n'est quantitative qu'avec les tubes numérotés de 6 à 10, dont la phase aqueuse ne permet plus la mise en évidence du béryllium.

La concentration finale en ClNH_4 la plus favorable à cette précipitation doit donc être comprise entre 5 et 8,5 pour 100.

D'autres essais effectués avec des quantités variables de Be et de Chr. S. nous ont fourni les mêmes résultats.

Mais on peut se demander si cette dose d'électrolyte ne détermine pas une floculation du colorant seul. Dans ce but, nous avons fait plusieurs gammes identiques aux précédentes sans ajouter de Be. Sauf pour des concentrations en ClNH_4 voisines de 25 pour 100, le colorant ne flocule pas.

Nous utiliserons donc une concentration en ClNH_4 dans le mélange, voisine de 7 pour 100.

d) Influence de l'excès de chromazurol S.

Nous nous sommes aperçu dans nos essais préliminaires qu'un mélange de deux volumes égaux de solutions de Be et de Chr. S. 0,01 M présentait après centrifugation un liquide surnageant très peu coloré. Au contraire, lorsque la solution de Chr. S. a une molarité double ou triple de celle de la solution de Be, le liquide surnageant a une coloration rose mettant en évidence un excès de colorant.

Comme au début de nos recherches nous ne connaissions pas encore la formule du complexe, nous l'avons toujours précipité au sein de mélanges contenant deux à trois fois plus de molécules-grammes de colorant que d'atomes-grammes de béryllium.

e) Essais de solubilité du complexe (Be - Chr. S.)

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Nous avons fait agir directement les réactifs sur le complexe humide.

TABLEAU N° 2

Essais de solubilisation du complexe Béryllium-Chromazurol S.

Réactifs utilisés	Résultats
SO ₄ H ₂ concentré	dissolution rapide mais incomplète
SO ₄ H ₂ 0,1 $\frac{n}{n}$	dissolution lente mais incomplète
ClH pur à 36,5 pour 100	dissolution partielle
ClH 0,1 $\frac{n}{n}$	dissolution suivie de la réprécipitation du colorant
NH ₄ OH 22° Bé	très peu soluble
mélange ClNH ₄ - NH ₄ OH à pH 8,3	très insoluble
CH ₃ COOH concentré	très soluble
Alcool à 95° et alcool absolu	très légèrement soluble
H ₂ O distillée	très peu soluble
Chr. S. en excès	Insoluble à pH 8,9 mais la solubilité apparaît à pH 7, et elle est proportionnelle au titre de la solution de colorant
Soude 10 $\frac{n}{n}$, $\frac{n}{n}$ ou 0,1 $\frac{n}{n}$	très soluble

On peut voir que le précipité (Be-Chr. S.) se dissout facilement dans les solutions sodiques, il est légèrement soluble dans un excès de solution de colorant, il est décomposé par les acides.

f) Spécificité de la réaction Be^{2+} - Chr. S.

De nombreux métaux donnant un hydroxyde insoluble, vers pH 8, précipitent, comme le Be, sous l'influence du Chr. S. Mais l'ion Be^{2+} est un des rares ions qui précipite encore en milieu ammoniacal en présence de Complexon III (voir page 3).

Nous avons vérifié que les ions suivants qui sont parmi les plus courants, ne gênent pas la réaction en présence de Complexon :

Ag, Pb, Hg, Cd, Mn, Zn, Co, Ni, Ba, Cu, Bi, Sn, Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Sb, Mo, Mg, Cr, Tl, Ga, UO_2 , Ti^{4+}

Pour cela nous nous plaçons dans les conditions exactes de précipitation du complexe (Be-Chr. S.) (voir plus bas). Aucun précipité ne se forme, si ce n'est avec les ions $(\text{UO}_2)^{2+}$ et Ti^{4+} qui ne sont pas masqués par le Complexon III. Les précipités contenant UO_2^{2+} et Ti^{4+} entraînent de petites quantités de Chr. S. qu'un seul lavage par le mélange tampon ClNH_4 à 7 pour 100 - NH_4OH en quantité suffisante pour obtenir pH 8,3, permet d'éliminer.

Nos essais quantitatifs (voir page 23) nous ont montré qu'une addition de 1 cm³ de solution à 1 pour 100 de Complexon III suffit en général à éviter la précipitation des ions gênants, sauf lorsque les ions Al^{3+} et Mo^{6+} sont présents en grande quantité à côté de l'ion Be^{2+} . C'est le cas lorsque nous dosons ce métal dans le béryl, ou lorsque nous éliminons les phosphates dans les tissus animaux, sous forme de phosphomolybdate. Nous verrons (page 52) que nous sommes alors obligé d'en verser une plus grande quantité.

En définitive, les résultats exposés ci-dessus nous permettent d'établir le mode opératoire suivant, pour obtenir la précipitation quantitative du complexe :

La solution de Be, mélangée avec un volume égal d'une solution de concentration molaire triple de Chr. S., est additionnée d'une quantité suffisante de solution fraîche de Complexon III à 1 pour 100, puis d'une quantité suffisante de ClNH_4 , pour avoir une concentration finale de 7 à 8 pour 100 en ce sel. Ce mélange, ajusté à pH 8,3 grâce à de l'ammoniaque pure, est placé au bain-marie bouillant pendant 10 minutes. Le précipité est recueilli par centrifugation, lavé une fois avec le mélange ClNH_4 - NH_4OH ajusté à pH 8,3 et à 7 pour 100 en ClNH_4 .

Il est alors prêt à être dissous aux fins d'analyse.

Nous avons cherché à déterminer sa composition afin d'établir un rapport entre le réactif coloré et le métal que nous voulons doser.

- C H A P I T R E I V -

DETERMINATION DE LA FORMULE DU COMPLEXE

BERYLLIUM-CHROMAZUROL S.

- C H A P I T R E I V -

=====

DETERMINATION DE LA FORMULE DU COMPLEXE

BERYLLIUM-CHROMAZUROL S.

1°) Analyse des constituants du précipité Be-Chr. S.

Nous venons de déterminer les conditions optima de précipitation du complexe. Nous en avons préparé des quantités importantes afin de l'analyser.

Nous aurions pu nous limiter au dosage du béryllium dans le complexe et de là déduire le rapport $\frac{\text{Béryllium}}{\text{colorant}}$. Mais nous avons préféré également doser le chromazurol S combiné, afin de vérifier que le complexe n'est bien composé que de béryllium et de colorant.

a) Préparation de fortes quantités de complexe.

Nous traitons suivant la technique décrite précédemment, des volumes divers de solutions de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$ 0,033 M par des volumes triples de solutions de chromazurol S de même titre, en présence de ClNH_4 . Le précipité est recueilli par centrifugation, lavé par le mélange $\text{ClNH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$, centrifugé à nouveau et séché à l'étuve à 190°C jusqu'à poids constant afin d'éliminer par dissociation thermique le ClNH_4 mélangé au complexe. Une prise d'essai de ClNH_4 pur, séchée dans les mêmes conditions, se volatilise effectivement sans résidu.

b) Dosage du béryllium dans le complexe.

1° - Destruction de la matière organique.

Une prise d'essai de complexe allant de 0,300 à 0,900 g est imbibée de 5 à 10 cm³ de NO_3NH_4 à 50 pour 100. Après évaporation de la plus grande partie de l'eau au bain-marie bouillant, le mélange est séché quelques heures à l'étuve à 110°C , puis placé au four à moufle à 700°C pendant une heure. Dans ces conditions tout le complexe est détruit, et l'on obtient un résidu minéral pulvérulent d'oxyde de béryllium. Cet oxyde est alors chauffé avec 2 g de SO_4KH et la masse vitreuse obtenue est facilement dissoute, après refroidissement, dans l'eau distillée bouillante. Nous obtenons une liqueur limpide et incolore dans laquelle nous allons doser le béryllium grâce à la technique de Cupr (2, voir page 4), sous forme de pyrophosphate de béryllium.

2° - Dosage du béryllium.

La liqueur, complétée à 200 cm³, additionnée de 30 cm³ de ClNH₄ saturé et de 2 gouttes de rouge de méthyle, est neutralisée par l'ammoniaque pure jusqu'à virage au jaune de l'indicateur. Après addition d'Ig de PO₄H(NH₄)₂, la solution est acidifiée par SO₄H₂ $\frac{1}{20}$, jusqu'à virage du rouge de méthyle. Le mélange est porté au bain-marie bouillant et additionné de 150 cm³ d'eau distillée, puis neutralisé de nouveau par NH₄OH. Le phosphate ammoniaco-béryllien précipite. Il est recueilli sur un filtre sans cendres et lavé longuement avec une solution de NO₃NH₄ à 1 pour 100 alcalinisée à l'ammoniaque jusqu'à virage du rouge de méthyle, pour éliminer l'excès de PO₄H(NH₄)₂. Le précipité est ensuite séché à l'étuve dans un creuset de platine, puis calciné à 800° C pendant 4 heures. On pèse le pyrophosphate obtenu.

Des dosages témoins pratiqués sur des solutions pures de SO₄Be, 4H₂O, nous ont donné grâce à cette méthode les résultats suivants :

Be mis en jeu en mg de Be métal	Be retrouvé	Erreur pour 100
22,41	22,68	1,2
43,73	44,01	0,7
49,76	49,27	1,0

Les erreurs sont un peu plus fortes que celles observées par Antoine (6) (0,7 pour 100 au maximum), mais la méthode nous apparaît suffisamment précise pour que nous puissions l'utiliser dans nos dosages.

Dans le complexe nous trouvons les taux de béryllium suivants :

Poids du complexe en expérience	Poids du Be retrouvé	Be en g pour 100 g de complexe
0,362 g	0,00559 g	1,54
0,390 g	0,00581 g	1,49
0,617 g	0,01049 g	1,70
0,943 g	0,01460 g	1,55

soit en moyenne : 1,57

Nous verrons les conclusions que nous pouvons tirer de ces chiffres après avoir dosé le Chr.S. dans le complexe.

c) Dosage du chromazurol S dans le complexe.

Comme le colorant que nous utilisons est réputé très pur par le fabricant, nous avons choisi de doser le chlore dans ce réactif, car la molécule de colorant en contient 70 g pour une masse moléculaire de 605 g (voir page 8). Cet halogène a été dosé par la méthode de Baubigny-Chavanne

modifiée par Palfray et Sontag (in Grignard 29), dont voici rapidement le principe :

La matière organique est chauffée avec de l'acide sulfurique concentré en présence de bichromate de potassium et de nitrate d'argent. Dans ces conditions, la molécule est complètement brûlée, et le chlore qu'elle contient est déplacé et se dégage. Il barbotte dans une solution d'arsénite disodique qui le transforme en ion Cl^- . Cet ion précipite en présence d'un excès de nitrate d'argent. La liqueur obtenue, fortement acidifiée par l'acide nitrique, est soumise à l'action du sulfocyanure titré qui permet de doser l'excès d'argent.

1° - Nous avons tout d'abord dosé le chlore contenu dans le Chr. S. afin de vérifier si la méthode est applicable à ce corps. Dans nos essais, en partant de poids de colorant voisins de ceux que nous utilisons lors du dosage du Cl dans le complexe, nous obtenons des résultats corrects comportant une erreur maximale de 2,2 pour 100.

Poids du Chr. S. en expérience	Poids du Chr. S. retrouvé	Erreur pour 100
0,200 g	0,198 g	1
1,000 g	0,978 g	2,2
1,000 g	0,987 g	1,3

2° - Nous préparons ensuite de fortes quantités de complexe en employant comme électrolyte flocculant de l'acétate d'ammonium et non pas du chlorure d'ammonium, puisque nous dosons le chlore dans le complexe et qu'il pourrait éventuellement subsister une trace de chlorure dans le précipité, même après chauffage à 190° C.

Le nitrate ou le carbonate d'ammonium nous ont donné des résultats moins satisfaisants que l'acétate d'ammonium pur RP.

Les résultats des dosages du complexe, préparé comme précédemment et séché à 190° C, par évaluation du chlore, sont les suivants :

Poids de complexe mis en expérience en g.	Poids du colorant retrouvé en g.	Colorant pour 100 g de complexe
0,200	0,205	102,5 g
0,200	0,202	101 g
0,960	0,941	98 g

Ces résultats nous indiquent que le complexe ne semble contenir que du Chr. S. Ceci est compréhensible, car le béryllium a une masse atomique très faible, et les erreurs expérimentales sont telles que la méthode ne permet pas de se rendre compte de la présence du métal dans le complexe. Cependant, ces résultats indiquent que le complexe ne contient pas d'autres substances étrangères.

d) Calcul de la formule du complexe déterminée par l'analyse.

Les pourcentages de Be pour les différents types de complexe possible sont les suivants :

Si le complexe est du type il contient théoriquement pour 100 g de complexe

1 Be-1 Chr. S	1,46 g de béryllium
2 -3	0,98 g
3 -2	2,18 g
1 -2	0,73 g
2 -1	2,97 g

Les taux de Be que nous donnent les dosages du complexe (1,49 g, 1,54 g, 1,55 g, 1,70 g) nous incitent à choisir le type 1-1.

Le béryllium et le colorant se combinent donc dans un rapport égal à 1 et le précipité correspond à la formule (Be - Chr. S)

2°)- Etude de la composition du complexe en phase aqueuse, grâce à la méthode des variations continues.

a) Principe de la méthode.

Nous la résumerons rapidement, car nos camarades Antoinette et Lazare (6 - 42) en ont fait une étude approfondie dans leur thèse.

Cette méthode a été mise au point par Job (39) en 1928, transformée ensuite par Vosburgh (75), et étudiée par Blanquet et Hasselman (9 - 33).

Lorsqu'on mélange en proportions différentes des solutions équimoléculaires de deux corps A et B réagissant pour former un complexe Am-Bn, certaines propriétés physiques apparaissent maximales dans le mélange correspondant exactement à la composition Am-Bn. Le rapport $\frac{Am}{Bn}$ est alors facilement déductible.

Comme le complexe que nous étudions est fortement coloré, c'est la méthode photocolorimétrique qui convient pour déterminer le maximum de coloration, en fonction de la variation continue de la composition des mélanges. Il faut en plus effectuer les mesures à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, et à des longueurs d'onde voisines de ce maximum (Vosburgh 75).

Nous avons donc tout d'abord déterminé les spectres d'absorption du complexe, et du Chr. S, en fonction de la longueur d'onde, à pH 1,3, 4, 7, et 12.

b) Spectres d'absorption du Chr. S et du complexe Be-Chr. S.

Nous les avons déterminés au spectrophotomètre Beckman en employant 20 cm³ d'un mélange contenant 5 cm³ de solution SO₄Be à 10 mg de Be métal pour 1.000, 10 cm³ de Chr. S à 325 mg pour 1.000 et 5 cm³ de solution nécessaire pour obtenir les différents pH que nous avons choisis.

Les résultats sont reportés sur le diagramme N° 1.

A pH 1,3 (obtenu à l'aide de SO₄H₂ⁿ) le maximum d'absorption est à 465 mμ - courbe 3

A pH 4 (en milieu acéto-acétique) est à 535 mμ - courbe 2

A pH 6,9 (en présence de 10 cm³ d'acétate d'ammonium à 5 pour 100)

nous observons deux maxima, à 460 mμ et 540 mμ - courbe 4

A pH 12 (en présence de soude ⁿ) le maximum est à 600 mμ courbe 1.

Pour effectuer les spectres à pH 1,3 et 4, nous avons dû ajouter une goutte d'alcool à 95^C pour rendre les solutions limpides. Il est à noter que le maximum observé à pH 6,9 et se situant à 465 mμ doit provenir du colorant seul puisque le spectre d'absorption de ce dernier (Diagramme N° 1 - courbe 5) présente effectivement un maximum à une longueur d'onde très voisine.

c) Méthode des variations continues modifiée par Vosburgh.

Nous avons appliqué cette méthode aux quatre valeurs de pH précédentes, afin de déterminer si la composition du complexe varie suivant les milieux.

La technique consiste à mélanger à volume constant, et en présence de tampon, des proportions variables des deux constituants du complexe, et à étudier l'absorption lumineuse.

Diagramme N°1

Courbe N°1 : à pH 12, maximum d'absorption 600 m μ

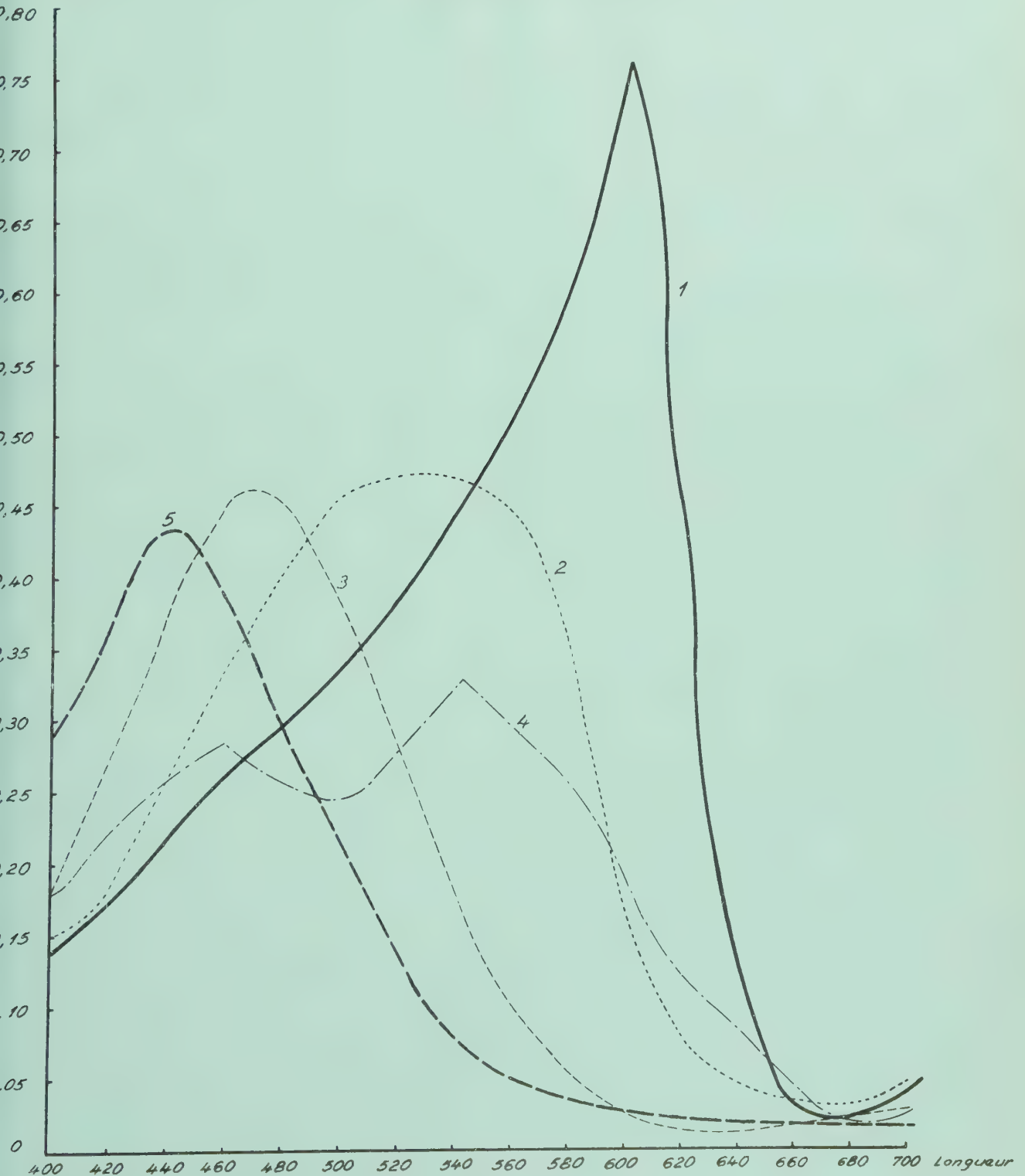
Courbe N°2 : à pH 4, maximum d'absorption 535 m μ

Courbe N°3 : à pH 13, maximum d'absorption 465 m μ

Courbe N°4 : à pH 6,9, maximum d'absorption 460 et 540 m μ

Courbe N°5 : à pH 6,9, colorant seul maximum à 440 m μ

Opt densité



Spectres d'absorption du chr.s et du complexe Ba-chr.s.

C'est ainsi que nous préparons une gamme dans les conditions suivantes :

Acétate d'ammonium 5 pour 100 en cm ³	SO ₄ Be, 4H ₂ O en cm ³	$\frac{M}{5000}$	Chr. S en cm ³	$\frac{M}{5000}$	Volume total
10	0		5		15
10	0,5		4,5		15
10	1		4		15
10	1,5		3,5		15
10	2		3		15
10	2,5		2,5		15
10	3		2		15
10	3,5		1,5		15
10	4		1		15
10	4,5		0,5		15
10	5		0		15

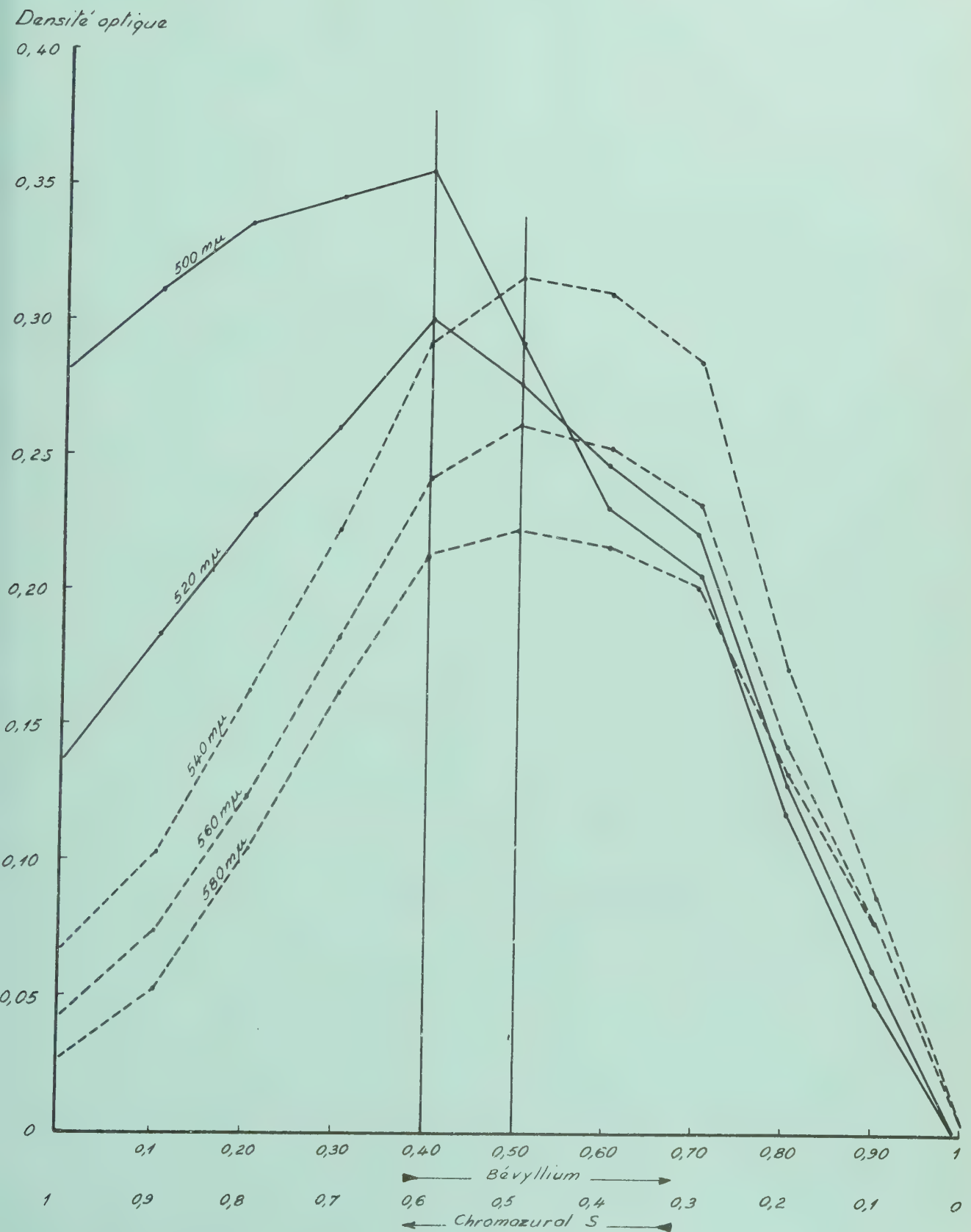
Mais alors que nous nous attendions à obtenir un maximum d'absorption dans chaque cas, nous n'obtenons à pH 1,3 - 4 et 12 que des absorptions proportionnelles au volume de solution de Chr. S contenu dans chaque essai. Ces résultats indiquent très probablement que le complexe ne se forme pas à ces pH. Pour le vérifier, nous avons fait les mêmes gammes en remplaçant la solution de Be par de l'eau. Nous obtenons alors des droites superposables aux précédentes.

Ce n'est qu'à pH 6,9 que les résultats sont positifs, et que le complexe Be-Chr. S semble se former. Nous avons obtenu un même résultat lors de notre étude sur les conditions de précipitation du complexe (voir page 11).

Nous avons déterminé l'absorption lumineuse aux longueurs d'onde suivantes : 500 - 520 - 540 - 560 - 580 m μ égales et voisines du maximum d'absorption lumineuse. Les courbes obtenues sont reproduites sur le Diagramme N° 2.

On peut en déduire qu'en phase aqueuse, il se forme deux types de complexe : un de la forme $\frac{Be}{Chr. S}$ - un qui est caractérisé par des maximum d'absorption à 540, 560, et 580 m μ et un autre complexe, de formule $\frac{Be}{Chr. S} = \frac{2}{3}$ correspondant aux maxima relevés à 500 et 520 m μ . Nous rejoignons donc ici en partie, les résultats de l'analyse chimique. Le deuxième complexe soluble en phase aqueuse, et contenant un léger excès de Chr. S, doit probablement être formé d'un absorbant du réactif coloré sur le complexe $\frac{Be}{Chr. S} = \frac{1}{1}$ que nous recueillons par précipitation, ou alors être un complexe défini n'existant qu'en phase aqueuse. Etant donné les résultats de l'analyse chimique, nous pouvons cependant conclure, en définitive, que le précipité que nous recueillons après action du béryllium sur le chromazurol S, contient une mole de colorant par atome-g de béryllium.

Diagramme N° 2



Méthode des variations continues

- C H A P I T R E V -

DOSAGE DU BERYLLIUM A L'AIDE DE SA COMBINAISON

AVEC LE CHROMAZUROL S.

- C H A P I T R E V -

=====

DOSAGE DU BERYLLIUM A L'AIDE DE SA COMBINAISON

AVEC LE CHROMAZUROL S.

Ayant déterminé le rapport constant qui existe entre le béryllium et le colorant dans le complexe étudié ci-dessus, il nous est possible d'utiliser le chromazurol S pour doser le Be.

La première technique utilisable est la méthode photolorimétrique. Nous avons vu que le complexe est très fortement coloré en milieu sodique. La méthode, dans ces conditions, doit donc être très sensible, mais elle nécessite, dès que la quantité de Be dépasse 50 μ g environ, de nombreuses dilutions. C'est pourquoi nous avons également cherché à appliquer d'autres techniques, moins sensibles, permettant de doser des quantités de l'ordre du mg de Be combiné au chromazurol S.

Nous avons mis à profit l'action réductrice des ions Ti^{3+} pour décolorer le chromazurol, et réaliser ainsi un dosage volumétrique et coulométrique. Nous exposerons ces méthodes p. 28 et 35.

A. DOSAGE DU BERYLLIUM PAR LA METHODE COLORIMETRIQUE.

Wood (78) dose par photolorimétrie des mélanges de Be et de Chr. S, à pH 6,9, en présence d'un excès de colorant.

L'excès de colorant ajouté doit être très faible, sinon la valeur fournie par la mesure au photolorimètre est erronée par excès. Or il est difficile de connaître à priori le taux de béryllium et donc la quantité de colorant à ajouter. De plus toute variation de pH supérieure à 0,1 unité modifie l'absorption lumineuse du mélange. Enfin le dosage ainsi décrit n'est pas spécifique, une dizaine d'ions interférant fortement.

Nous avons au contraire cherché à isoler sélectivement le Be sous forme d'un complexe insoluble, que nous redissolvons ensuite afin d'effectuer la colorimétrie de la liqueur ainsi obtenue. Nous avons le choix entre plusieurs solvants (voir p. 14). On doit noter à priori qu'en milieu acide, le complexe se dissocie en ses deux composants, et le colorant précipite ; la colorimétrie est donc impossible. La forme acide du colorant est par contre très soluble dans les solvants organiques. Nous avons donc tenté

tout d'abord de dissoudre le précipité coloré dans un solvant organique et d'apprécier la coloration de la solution obtenue.

Nous avons ensuite dissous le complexe dans la soude, afin d'effectuer la colorimétrie en milieu alcalin.

1°) - Colorimétrie des solutions du complexe dans le mélange butanone + éthanol.

Dans des tubes côniques de 30 cm³ sont recueillis les complexes obtenus avec des poids de Be allant de 1 à 100 µg. Ils sont lavés avec le mélange $\text{ClNH}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$, et dissous dans une solution de soude normale. Il est en effet beaucoup plus facile de les dissoudre en premier lieu dans la soude, et de passer ensuite en milieu acide, que de les dissoudre directement dans de l'acide. On ajoute ensuite 1 cm³ de butanone et 5 cm³ d'alcool à 95 °C, dont le mélange est soluble dans l'eau et conduit à une limpidité parfaite du complexe, puis une quantité suffisante de SO_4H_2 n pour obtenir une concentration finale environ 0,5 n. Après une légère agitation, la solution devient rose et très limpide. A ce pH voisin de 1, la coloration obtenue est très stable. Même en employant de très petites quantités de Be, la solution a une forte densité optique et il est nécessaire d'effectuer une dilution avec de l'eau pour faire la lecture au photolorimètre.

Nous employons le spectrophotomètre Coleman Junior modèle 6 A, et plaçons la solution colorée dans des tubes Coleman de 20 cm³ mesurant 19 mm de diamètre et hauts de 150 mm.

Nous employons la longueur d'onde de 465 mµ qui correspond au maximum d'absorption du complexe en milieu acide (voir p. 20).

Les résultats obtenus sont reproduits sur le diagramme n° 3, où l'on a placé la densité optique des liqueurs colorées en fonction des poids de Be allant de 0 à 4 µg environ.

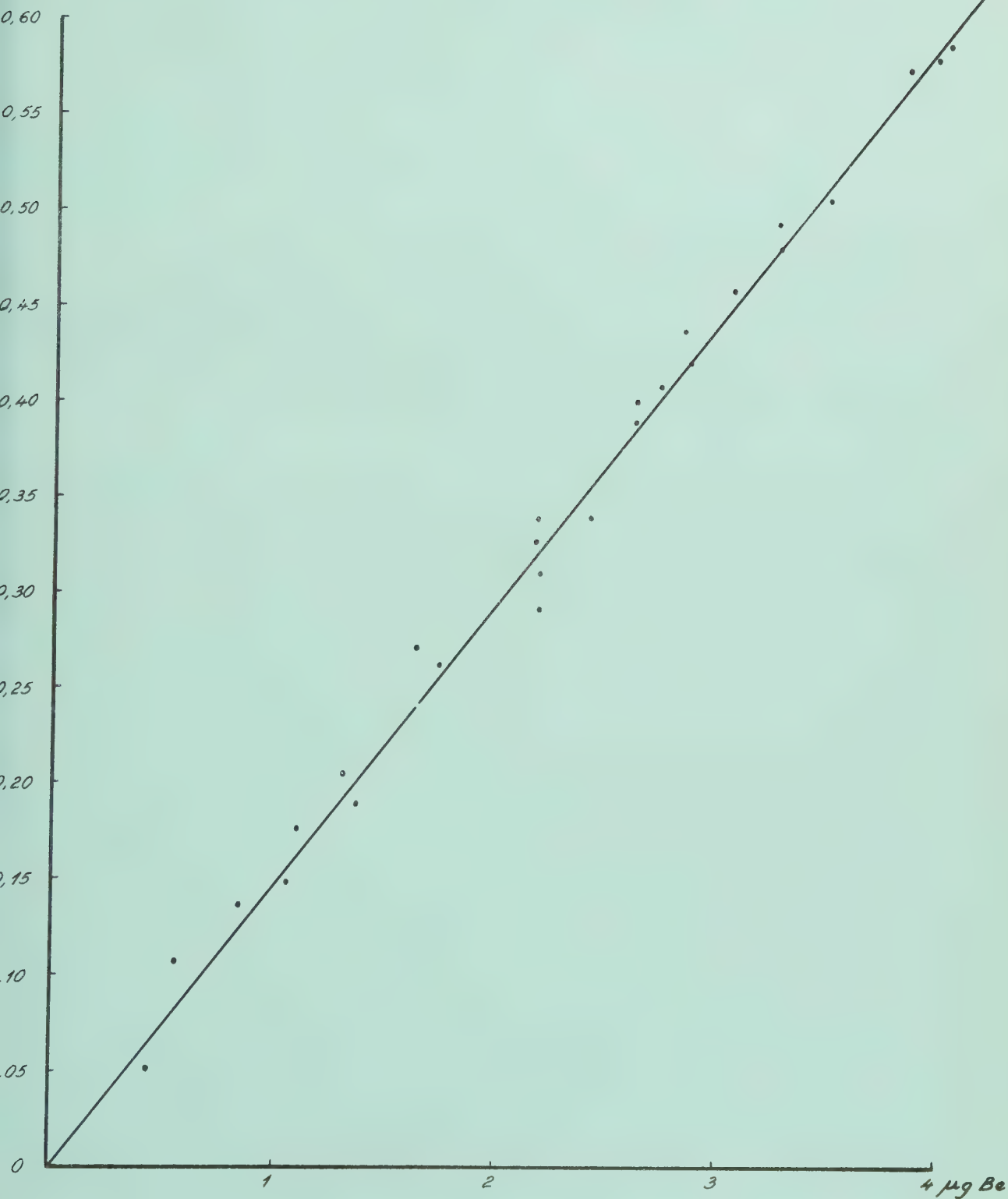
Cette technique est donc très sensible ; de plus les résultats sont tout à fait reproductibles. Cependant, les diverses manipulations décrites ci-dessus nous ont incité à abandonner la photolorimétrie en milieu acide et en milieu hydro-alcool-butanonique, au profit de la méthode nécessitant l'emploi de la soude.

2°) - Colorimétrie en milieu sodique.

Le complexe précipité et lavé comme il a été dit, est dissous directement dans la soude n. La solution obtenue est dosée par colorimétrie. Si la densité optique se révèle trop forte, nous effectuons une dilution avec de la soude en solution n, nos tubes en expérience étant tous complétés à 5 cm³ ; la solution a une coloration bleue intense.

Diagramme N° 3

Densité optique



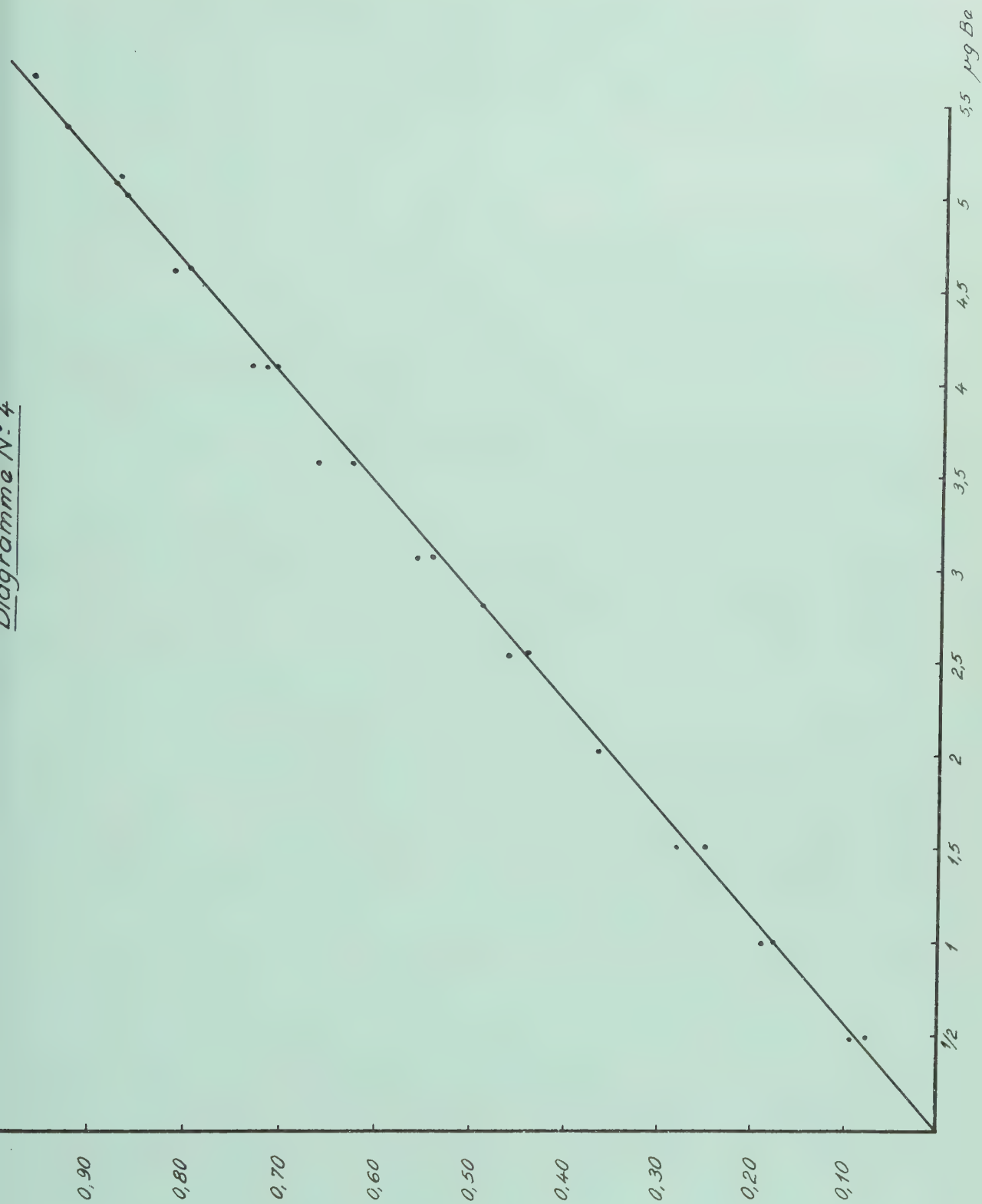
Courbe d'étalonnage du complexe en phase organique et acide

La photolorimétrie a été faite au maximum d'absorption, c'est à dire à 600 m μ (voir p. 20) dans des petits tubes Coleman diamètre 11 mm et hauteur 75 mm, grâce à l'appareil Coleman Junior Modèle 6 A. Les résultats obtenus sont reproduits sur le Diagramme N° 4. On voit que la sensibilité de la méthode est du même ordre de grandeur que celle correspondant aux essais en milieu acide. La loi de Beer-Lambert s'applique parfaitement et l'on peut doser de 0 à 5,5 μ g de Be avec une précision voisine de 0,5 μ g.

3°) - Colorimétrie en milieu neutre.

Cette technique n'est applicable que très difficilement car la moindre variation de pH fait changer le maximum d'absorption, comme nous l'avons vu à propos des travaux de Wood. On doit dissoudre le précipité dans la soude dont on salifie ensuite l'excès, puis ajouter une forte quantité d'acétate d'ammonium en solution très concentrée pour tamponner la solution à pH 7. Il est nécessaire, de plus, de vérifier le pH de chaque tube au pH - mètre, ce qui complique les manipulations. Nous avons donc abandonné cette technique.

En résumé, seule la méthode photolorimétrique effectuée en milieu alcalin est simple, rapide et fournit de bons résultats pour des poids de Be compris entre 0,5 et 5 μ g de métal. Nous avons contrôlé de nombreuses fois ces résultats avec ceux obtenus grâce aux méthodes volumétrique et coulométrique, que nous allons maintenant décrire.



Courbe d'éloignement du complexe en phase aqueuse et alcaline

B. DOSAGE DU Be PAR REDUCTION TITANOMETRIQUE DU CHROMAZUROL S QUI LUI EST ASSOCIE.

Dès nos essais préliminaires, nous avons pu constater que le chromazurol S est facilement réduit en son leucodérivé par la solution titaneuse environ 0,01 n.

La décoloration peut être obtenue en milieu sodique ou bien en présence d'acide acétique. Mais, dans ce dernier cas, la réaction est réversible, et l'oxygène atmosphérique, ou encore les traces d'oxygène contenues dans les réactifs, provoquent une très rapide recoloration du Chr.S.

Comme l'avait fait précédemment Antoine (6), nous avons donc plus précisément étudié le dosage titanométrique de ce colorant en milieu sodique.

1°) - Réduction du Chr.S en milieu sodique par les ions Ti^{3+} .

a) Solution titaneuse titrée

La solution titaneuse est facilement préparée par dilution d'une ampoule de Cl_3Ti pur, dans 1500 cm^3 d'eau distillée bouillie, en présence de 80 cm^3 de ClH fumant. Son titre est vérifié avant chaque série de dosage par rapport à une solution de fer trivalent 0,01 n en présence de SCNK (voir thèses Veillerette 73 et Antoine 6).

b) Réduction du Chr.S

Le colorant est alcalinisé par la lessive de soude, jusqu'à obtention d'un titre environ 5 n, additionné de tartrate de sodium afin d'empêcher la précipitation des hydroxydes de titane tri- et tétravalents, puis placé en atmosphère d'azote rectifié. Le gaz carbonique ne convient pas, car il détermine à la longue, même en absence de titane, la recoloration du Chr.S.

La solution titaneuse est alors versée grâce à une burette automatique à réservoir, communiquant également avec la bouteille d'azote, et graduée à $\frac{1}{50}$ cm^3 (6 - 73).

La décoloration est obtenue sans formation de précipité en quelques minutes. Cependant malgré les précautions prises, (présence d'un gaz inerte, emploi d'eau distillée fraîchement bouillie), nous avons constaté que nos premiers essais comportaient toujours une erreur systématique par excès. Nous avons alors cherché à effectuer un essai à blanc préalable.

c) Essai à blanc.

Nous versons tous les réactifs, sauf le colorant, dont nous remplaçons le volume par de l'eau distillée bouillie. Nous versons également, à titre d'indicateur coloré, une goutte de Chr.S en solution 0,0002 M de telle

sorte que la quantité de titane nécessaire pour la réduire soit extrêmement faible. Puis nous versons du titane jusqu'à décoloration. Le volume de titane versé correspond à très peu de chose près au volume excédentaire de titane qui produisait une erreur systématique. Il suffit alors de soustraire cette quantité de la valeur trouvée au cours de chaque dosage ; en général elle est voisine de $0,3 \text{ cm}^3$ de Ti^{3+} $0,01 \text{ n}$. Nous effectuons cet essai à blanc pour chaque série de dosages.

d) En définitive nous avons toujours suivi le protocole suivant :

Dans un bécher de 100 cm^3 , on verse une prise d'essai voisine de 5 à 10 cm^3 de colorant et 5 cm^3 de solution de tartrate neutre de sodium à 5 pour 100 , puis 15 à 20 cm^3 de soude à 40 pour 100 . Dans un autre bécher on introduit le tartrate, la soude, mais le volume de colorant est remplacé par le même volume d'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie, puis 1 goutte de colorant. On verse alors goutte à goutte la solution titaneuse titrée, grâce à la burette automatique (Veillerette 73 page 14). Pendant tout le dosage un courant d'azote rectifié arrive au dessus de chaque bécher pour éviter que l'oxygène de l'air ne vienne au contact de la solution. Le dosage est terminé lorsque la coloration des deux solutions a viré du bleu au jaune pâle. Soient n' le nombre de cm^3 versés dans l'essai à blanc et n le nombre de cm^3 versés dans l'autre bécher. $(n - n')$ cm^3 correspondent au volume de solution titaneuse titrée utilisée pour réduire le Chr. S de la prise d'essai.

e) Etude potentiométrique de la réduction du Chr. S par les ions Ti^{3+}

Avant d'aborder le dosage du Be combiné au colorant, nous avons voulu vérifier que le changement de coloration, que nous considérons comme le terme du dosage, correspond bien à l'apparition du leucodérivé : dans ce cas, la courbe des variations du potentiel redox en fonction de la quantité d'ions Ti^{3+} versée, doit présenter un point d'inflexion.

Nous avons donc établi cette courbe dans les conditions suivantes :

Dans un bécher de 100 cm^3 sont versés 5 cm^3 de tartrate neutre de sodium à 5 pour 100 , 10 cm^3 de soude à 40 pour 100 , une goutte de Chr. S $0,0002 \text{ M}$, puis quelques gouttes de solution titaneuse $0,01 \text{ n}$ jusqu'à décoloration de la liqueur, ce qui demande 3 gouttes de cette solution, de façon à éliminer toute trace de substance oxydante.

Le mélange est ensuite additionné de 5 cm^3 de colorant à 4 pour 1000 , c'est-à-dire de 20 mg de Chr. S pur. On place dans ce mélange une électrode au calomel et une électrode de platine reliées au Titrimètre automatique enregistreur Radiometer, et l'on verse lentement, en atmosphère d'azote rectifié, $2,5 \text{ cm}^3$ de solution de Ti^{3+} à $0,0175 \text{ n}$ qui est le titre de la solution de titane le jour du dosage. La décoloration est apparue pour $1,90 \text{ cm}^3$ de titane.

La courbe d'enregistrement faite simultanément, indique une

inflexion nette, et une seule, pour $700 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ (courbe N° 5).

Le volume de solution titaneuse employée, soit $1,90 \text{ cm}^3$, correspond exactement sur la courbe au point d'inflexion.

Nous pouvons aussi, en partant de cette valeur, calculer la correspondance entre le titane et le colorant :

$1,90 \text{ cm}^3$ de Ti $0,0175 \text{ n}$ décolorent $0,020 \text{ g}$ de colorant

$1,90 \text{ cm}^3$ de Ti n décoloreraient $\frac{0,020}{0,0175} = 1,142 \text{ g}$ col.

1.000 cm^3 de Ti n décoloreraient $\frac{1,142 \times 1000}{190} = 601 \text{ g}$ de col.

soit aux erreurs d'expérience près, une molécule-gramme de Chr. S (605 g). Il ne faut donc qu'un électron pour réduire une molécule de colorant et le transformer en son leucodérivé.

Ce résultat peut paraître surprenant lorsqu'on se reporte aux réactions du même type obtenues avec le bleu de méthylène ou les colorants du triphénylméthane. Mais tous nos résultats expérimentaux rendent cette relation indiscutable.

On peut ainsi, dès maintenant, calculer le rapport entre le titane et le Be. En effet, un seul atome de Be étant combiné à une molécule de colorant, un atome-gramme de Be, c'est à dire 9 g de Be, correspond exactement à un litre de titane trivalent n .

Il est enfin possible de conclure de cette étude, que la décoloration du Chr. S correspondant exactement à l'inflexion de la courbe redox, le dosage potentiométrique est superflu car le Chr. S peut correctement constituer son propre indicateur.

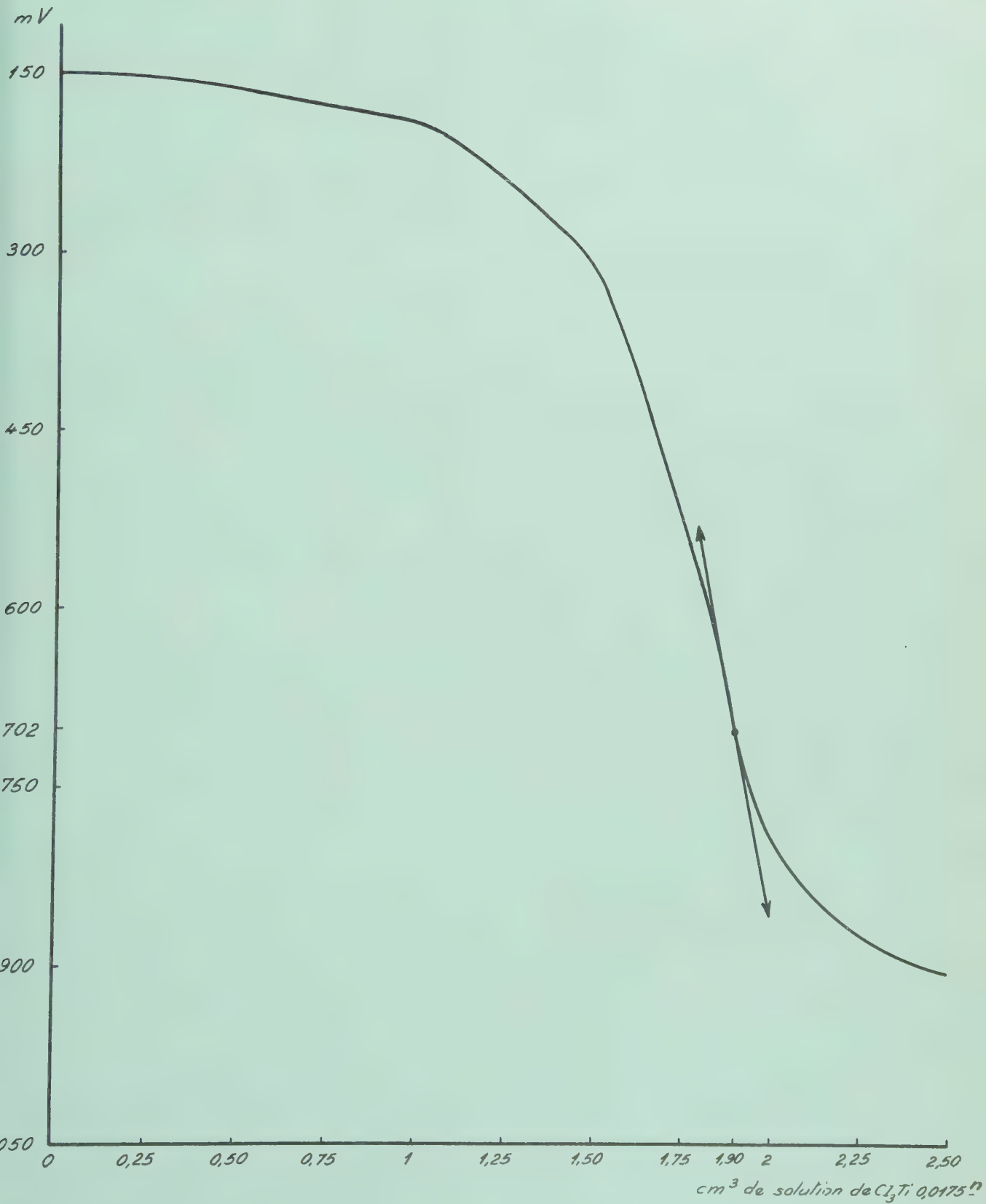
f) Dosages de solutions de Chr. S de titre variable par la solution titaneuse.

Nous avons appliqué les résultats obtenus précédemment aux dosages de solutions de Chr. S de titre compris entre $0,6 \text{ g}$ et 48 g pour 1000 .

Nous préparons des solutions de Chr. S de titres molaires allant de $0,08 \text{ M}$ jusqu'à $0,001 \text{ M}$, afin de doser des poids de colorant compris entre $0,1 \text{ mg}$ et 5 mg , en employant des prises d'essai ne dépassant par 20 cm^3 . Pour chaque série de dosage nous avons fait un essai à blanc dont nous avons tenu compte dans l'expression des résultats.

Les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau n° 3.

Diagramme N° 5



Courbe des variations du potentiel redox, du complexe, en fonction de la quantité d'ions Ti^{3+} versée.

TABEAU N° 3

DOSAGES DES SOLUTIONS DE CHROMAZUROL S PAR LES IONS

TITANEUX

se d'essai colorant, rimée en igrammes	Titre de la solution employée	Poids de Chr. S trouvé par titanométrie en milligrammes	Moyenne en mg	Erreur pour 100
0,6	0,6 g pour 1000	1,10 - 1,10 - 1,20 -	1,13	90
1,2	id	1,35 - 1,40 - 2,00 - 2,30 -	1,76	46
3	id	4,00 - 4,35 - 4,45 - 5,25 -	4,51	50
6	6 g pour 1000	6,25 - 6,30 - 6,35 - 6,35 -	6,31	5
7	14 g pour 1000	7,10 - 7,25 - 7,30 -	7,21	3
14	id.	13,80 - 14,00 - 14,00 - 14,10	13,97	0,1
21	id.	21,05 - 21,65 - 21,90 -	21,60	3
28	id.	28,00 - 28,05 - 28,35 - 28,40	28,20	1
35	id.	35,40 - 35,45 - 35,60 -	35,48	1,3
48	48 g pour 1000	48,50 - 48,75 - 49,00 - 49,00 -	48,81	2
96	id.	95,10 - 96,50 - 98,00 - 99,25 -	97,21	1,2
144	id.	142,25 - 148,00 - 154,50 - 156,10	150,20	4,2
202	id.	191,00 - 201,30 - 203,20 - 207,00	200,60	4,2
400	id.	249,00 - 258,00 - 261,00 - 268,00	259,00	7,9
800	id.	496,00 - 521,00 - 532,00 - 538,00	521,00	8,5

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : les dosages de poids de Chr. S inférieurs à 7 mg sont fortement erronés. Il est probable que l'erreur provient de ce que le volume de solution titrée employée est beaucoup trop faible. En effet, un mg de colorant nécessite environ 0,2 cm³ de titane 0,01 n. Au contraire lorsqu'on dose de fortes quantités de Chr. S supérieures à 150 mg, c'est le virage qui n'est plus net.

Cependant les résultats obtenus avec des poids de Chr. S compris entre 7 et 100 mg, sont suffisamment précis, les erreurs ne dépassent jamais 5 pour 100. Si l'on sait que 1 mg de Be correspond à 67 mg de colorant, on peut penser à priori que la méthode titanométrique nous permettra de doser correctement des quantités de Be variant entre 100 µg et 2 mg.

2°) - Dosage du complexe Be-Chr.S avec la solution titaneuse titrée.

Dans des tubes à centrifuger côniques, de 50 cm³, sont versées des solutions aqueuses de sulfate de Be tétrahydraté de concentrations telles que, pour des prises d'essai allant jusqu'à 5 mg de métal, nous ne dépassions jamais la volume de 10 cm³. Nous employons ainsi 10 cm³ de solution à 0,245 g pour 1000 pour précipiter 125 µg de Be, ou bien 5 cm³ de solution à 3,92 g pour 1000 pour précipiter un mg de Be, puis nous ajoutons du Chr.S en solution, en quantité double de la quantité théoriquement nécessaire pour la formation du complexe soit 17 mg pour notre premier exemple, et 134 mg pour le second.

Finalement nous versons du chlorure d'ammonium en solution saturée afin d'obtenir une concentration finale de ce sel voisine de 8 pour 100. Sont ajoutés enfin 1 cm³ de complexon III à 1 pour 100 et 5 gouttes d'ammoniaque pour amener le pH à 8,2. Les tubes sont portés 10 minutes au bain d'eau à 80° C et centrifugés 10 mn à 6000 tours/mn. Après un lavage avec une solution de chlorure d'ammonium à 10 pour 100 amenée à pH 8,2 par quelques gouttes d'ammoniaque, les précipités sont dissous dans un bécher de 100 cm³, forme haute, grâce à 20 cm³ de soude à 20 pour 100 et additionnés de 5 cm³ de tartrate neutre à 5 pour 100. On fait alors arriver dans le bécher un courant d'azote et l'on verse la solution titaneuse jusqu'à coloration jaune.

Les résultats des dosages pratiqués sur des précipités obtenus à partir de quantité de Be allant de 0,125 mg jusqu'à 5 mg sont groupés dans le tableau N° 4.

TABLEAU N° 4

DOSAGE DU BERYLLIUM PAR REDUCTION DU CHROMAZUROL S
QUI LUI EST ASSOCIE A L'AIDE DES IONS TITANEUX .

Be en expérience exprimé en μg	Be retrouvé exprimé en μg	Moyenne	Erreur pour 100	Ecart type ou déviation standard
125	120-120-120-120-122-122-124-124-124-125-128-130-130-130-132-132-133-133-	126	0,80	5,3
200	200-200-200-200	200		
250	248-248-250-252-253-253-253-253-256-256-258-258-258-258-260-260-260-260-262-262-270-270-270-270-270-271-	260	4	7,1
375	378-378-378-379-379-379-380-380-381-381-382-382-387-387-	381	2	3
500	494-494-506-506-506-506-506-506-530-530-530-530-535-535-535-540-550-555-	522	4,4	18,8
1000	1000-1000-1000-1020-1020-1020-1050-1100-1100-1120-1120-1120-	1060	6	52
1500	1500-1530-1530-1580-	1535	2,3	16,6
2000	1950-1950-1980-1980-2000-2020-2040-2040-2090-2090-2100-2100-2100-2100-2200-	2050	2,5	70,1
4000	4300-4300-4340-4340-	4320	8	11,5
5000	5450-5600-5600-5600-5650-5750-	5608	5,1	73

Les résultats obtenus pour des poids de Be allant de 0,125 à 2 mg ne présentent pas d'erreurs supérieures à 6 pour 100. La méthode volumétrique nous apparaît donc suffisante, et complète la technique colorimétrique exposée ci-avant, pour des poids de Be voisins du mg. Pour des doses comprises entre 5 g et 125 g, il suffit alors d'effectuer des dilutions convenables, et d'utiliser la technique photolorimétrique.

C. ETUDE DU DOSAGE DU CHROMAZUROL S ET DU BERYLLIUM QUI LUI EST COMBINE PAR LA METHODE COULOMETRIQUE.

1 - Principe de la coulométrie.

Il y a environ 20 ans que Szebelledy et Somogyi (in Charlot, 15) ont posé les principes de la méthode coulométrique. Depuis lors, cette technique a été longuement étudiée ; son utilisation permet aujourd'hui de doser un grand nombre d'éléments.

Dans cette méthode, la substance à doser, placée dans une cuve à électrolyse, subit une réaction électrochimique, (oxydation, réduction, précipitation) telle que sa masse peut être calculée par la simple connaissance de la quantité de coulombs qui ont traversé la cuve. Le dosage a une valeur si la réaction mise à profit est strictement stoechiométrique et si aucune réaction parasite n'a lieu.

Dans ces conditions, le poids W de la substance que l'on dose est calculé d'après la loi de Faraday.

$$W = \frac{Q \cdot M}{n \times 96.500} \quad \text{où}$$

Q est la quantité d'électricité exprimée en coulombs

M la masse moléculaire de la substance en réaction

n le nombre de Faradays consommés pour réduire ou oxyder une mole de substance.

La seule grandeur à mesurer est donc Q, les autres étant constantes pour une réaction donnée. Or Q est égal au produit de l'intensité du courant en Ampères, par le temps de passage du courant exprimé en secondes. Si on utilise un courant d'intensité absolument constante, il suffit de mesurer le temps pour en déduire Q, et donc le poids de substance transformée par le courant.

Il y a deux types de techniques coulométriques, suivant la manière dont on contrôle le potentiel de l'électrode immergée dans la solution à doser : l'analyse coulométrique à potentiel constant et l'analyse à courant constant. Nous ne parlerons ici que de la seconde technique, qui est

celle que nous avons appliquée dans nos dosages. Ces 2 méthodes ont été largement décrites par Charlot (15) Cuta (22) Lingane (43) Parson (51) Tutundzic (71) Smythe (64).

2° - Conditions expérimentales d'application de la méthode au dosage du chromazurol S.

Nous cherchons à décolorer le Chr. S, associé ou non au Be, grâce à des ions Ti^{3+} formés extemporanément au voisinage de la cathode, grâce à la réduction électrolytique d'ions Ti^{4+} .

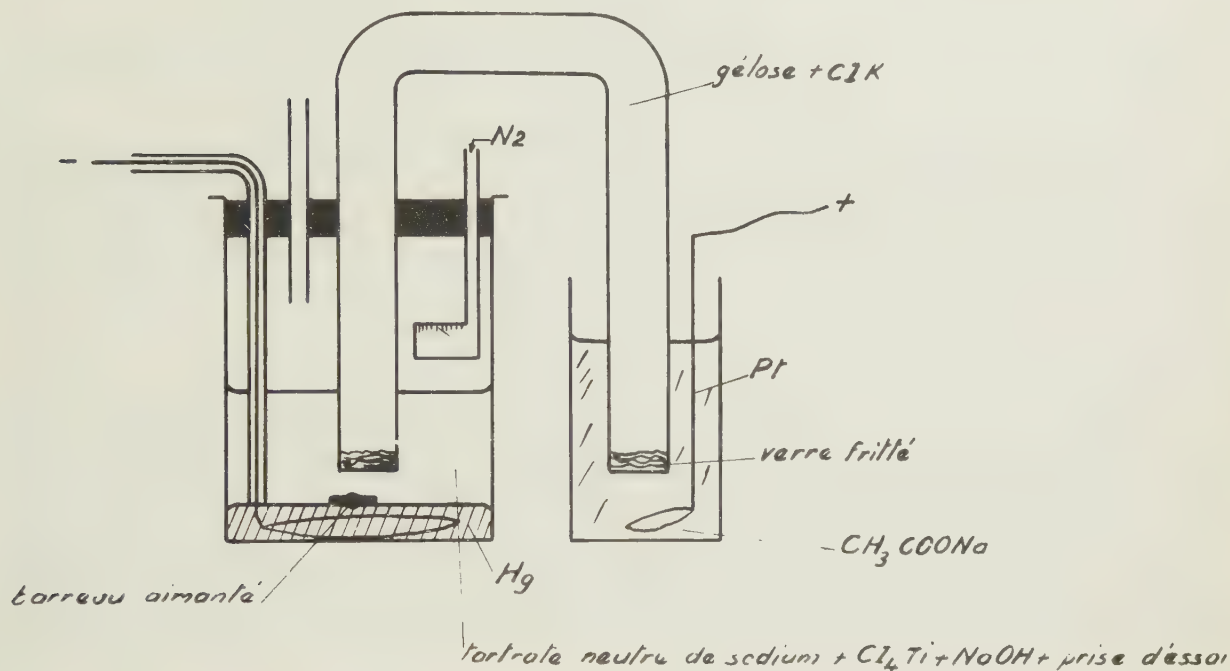
La conditions essentielle à la précision de l'analyse, est l'utilisation d'un appareil qui puisse fournir un courant d'une intensité absolument constante et comportant une gamme très variée d'intensité. Nous avons employé un générateur constant pour coulométrie Tacussel, fournissant un courant stabilisé à $\pm 0,02 \%$ entre 0 et 250 m A.

D'autre part, il ne doit se produire dans la cuve à électrolyse que la réaction que l'on cherche à obtenir, c'est-à-dire la décoloration du Chr. S grâce aux ions Ti^{3+} obtenus par réduction cathodique d'ions Ti^{4+} . La principale réaction parasite à redouter, dans notre cas, est la production et le dégagement d' H_2 gazeux à la cathode qui provoquerait une utilisation de courant en gros excès. Nos premiers essais nous ont montré que ce dégagement peut être évité si l'on utilise un courant de très faible intensité (inférieure à 10 m A.).

Une autre cause d'erreur est la présence dans la solution à doser d'ions plus facilement réductibles que le Chr. S. Comme dans le cas du dosage volumétrique de ce dernier, ceci est pratiquement inévitable. Nous avons donc été obligé de faire un essai à blanc. Cet essai remplace les nombreuses corrections que certains auteurs apportent au nombre de coulombs utilisés à la fin du dosage. Nous aurions pu, en effet, calculer le nombre de coulombs utilisés par cm³ de chaque réactif et retrancher du nombre de coulombs employés pour réduire le colorant, ceux utilisés par les réactifs. C'est ce que les américains appellent le "back-ground" (Meites 46) c'est à dire les "corrections d'arrière plan". Nous avons pensé qu'il était plus simple d'effectuer un essai à blanc pour chaque série de dosages.

3° - Appareillage.

Nous avons employé le montage suivant :



Dans un bécher de 250 cm³ de forme haute, on place environ 20 cm³ de mercure purifié, lavé avec la solution nitrique de nitrate mercurieux, et filtré. Ce mercure nous sert de cathode. Un barreau aimanté est placé sur le mercure. Il peut être entraîné par un agitateur électromagnétique placé sous le bécher. Celui-ci est fermé par un gros bouchon percé de quatre trous :

Par le premier passe un fil de platine noyé, le long de son trajet dans le bécher, dans un tube de verre capillaire. Il relie la cathode en mercure au générateur de courant. La seconde ouverture permet l'arrivée d'azote rectifié qui est réparti dans le bécher grâce à une plaque en verre fritté de porosité G_I. Par le troisième trou passe un pont contenant de la gélose et du ClK, qui relie la cathode au compartiment anodique. La dernière ouverture permet à l'azote de s'échapper.

Le compartiment anodique est formé d'un petit bécher contenant une solution d'acétate de sodium à 10 pour 100, servant d'électrolyte. On y fait arriver le courant grâce à un fil de platine.

4° - Rapport entre le poids de Chr. S et le nombre de coulombs.

Nous avons vu (page 30), qu'un électron réduit une molécule de colorant. Donc 605 g de Chr. S seront réduits par un Faraday ou 96.500 coulombs et un g de colorant par $\frac{96500}{605} = 159,50$ Cb.

5° - Technique.

a) Essai à blanc.

L'appareil étant ainsi monté, nous y introduisons nos réactifs par l'ouverture permettant à l'azote de s'échapper.

Nous y versons tout d'abord 5 cm³ de Cl₄Ti environ 0,02 n, 5 cm³ de tartrate neutre de sodium à 5 pour 100 et 30 à 50 cm³ de soude à 40 pour 100. Le Cl₄Ti est préparé au préalable grâce à un lent barbotage d'air, dans une solution chlorhydrique de Cl₃Ti additionnée d'une trace d'ion Cu²⁺, qui joue le rôle de catalyseur.

Dès le passage du courant, Cl₄Ti est progressivement réduit en Ti³⁺. Nous faisons arriver l'azote, puis nous versons une goutte de Chr. S. Nous mettons alors l'agitateur en marche et envoyons un courant d'une très faible intensité (0,25 à 1 m A). Après une mn environ, le mélange coloré en bleu devient brusquement incolore. Dans ces conditions les traces d'oxydants ont été réduites et le Chr. S devient réductible par les ions titaneux. Nous ne tenons pas compte du nombre de coulombs utilisés dans cet essai à blanc. Nous avons simplement préparé le compartiment cathodique en vue d'un dosage correct.

b) Dosage du Chromazurol.

La prise d'essai, soit 2 à 5 cm³ de colorant, est alors versée dans le bécher. Nous y faisons passer un courant d'une intensité constante comprise entre 0,5 et 10 m A. Après un temps compris entre 1 et 10 mn, la solution se décolore, et vire au jaune clair. Nous évaluons à une demi-seconde près le temps pendant lequel le courant est passé. Il est ensuite facile de calculer le nombre de coulombs utilisés.

c) Essais préliminaires.

1° - Plus les doses de colorant en expérience sont grandes, moins le virage est net. Nous avons fait quelques essais avec des quantités voisines de 500 mg de Chr. S en employant un courant d'une intensité de 1 à 10 mA ; le virage ne peut plus être déterminé qu'avec une précision de ± 20 s. Nous avons dû nous limiter à des poids de colorant inférieurs à 200 mg pour obtenir une bonne précision dans nos mesures.

2° - Avec des quantités de colorant inférieures à 50 mg, il est possible de faire plusieurs dosages à la suite sans avoir besoin d'effectuer chaque fois un essai à blanc.

3° - Il est préférable de ne pas faire durer le dosage plus de 10 mn car O₂ de l'air interfère progressivement et gêne dès que le temps de la réduction électrolytique dépasse environ 10 mn. Nous avons essayé de

recouvrir la solution de cyclohexane afin d'empêcher cette intervention de O_2 , mais les résultats ne sont pas meilleurs.

6° - Résultats obtenus.

a) Les dosages pratiqués sur des solutions pures de Chr.S nous ont donné les résultats suivants :

TABLEAU N°5

DOSAGES COULOMETRIQUES DE SOLUTION DE CHR.S PAR

LES IONS Ti^{3+}

Titre de la solution de Chr. S	Prise d'essai en cm ³	Poids du Chr. S en expérience	Poids retrouvés	Erreur pour 100
		exprimé en mg		
1 pour 100	2	20	21,20-20,95-20,25-21,05	de 1,2 à 6
1 pour 100	5	50	51,20-52,05-52,50-53,00	de 2,4 à 6
1 pour 100	7	70	70,05-71,55-73,50-75,05	de 0,07 à 7,2
1 pour 100	10	100	104,50-106-106	de 4,50 à 6
2 pour 100	2	40	39-41-42,05-43,15-43	de 2,50 à 7,9
2 pour 100	5	100	98,90-105-107	de 1,1 à 7
2 pour 100	7	140	149-151-153-154-	de 6,4 à 10
2 pour 100	10	200	212-228-232-234-	de 6 à 17

Intensité employée : de 2 à 10 mA.

Temps : de 5 à 10 mn.

On peut voir qu'à partir de 140 mg de colorant, les dosages sont fortement erronés par excès car, comme nous l'avons vu, le virage n'est plus assez net. De plus, comme nous ne voulons pas utiliser une intensité trop forte, afin d'éviter un dégagement d' H_2 , le dosage est trop long.

Au contraire, des poids de Chr. S compris entre 20 et 150 mg se dosent facilement, l'erreur ne dépassant pas 10 pour 100.

b) Dosage du complexe (Be-Chr.S) par coulométrie.

Nous précipitons le complexe (Be-Chr.S) comme il a été indiqué (page 15). Après dissolution dans la soude, le complexe est introduit dans le compartiment cathodique du coulomètre.

Avec des quantités variables de Be, nous obtenons les résultats suivants :

TABLEAU N°6

DOSAGES DU BERYLLIUM COMBINE AU CHROMAZUROL S GRACE
AUX IONS TITANEUX ENGENDRES PAR COULOMETRIE.

expé- e en μ g	Be retrouvé, exprimé en μ g	Moyenne	Erreur pour 100	Ecart ty- pe ou dévia- tion standard
200	202-202-208-210-214-	207	1 à 7	2,25
400	390-390-395-395-395-395-400-405-405-420- 425-425-435-	406	0 à 8,7	15,25
630	625-627-628-630-632-	628	0 à 0,8	1,5
800	790-790-795-810-820-	801	0,6 à 2,5	6,00
840	820-840-840-880-	845	0 à 4,7	12,56
1000	1000-1010-1010-1010-1015-1020-1020-1025- 1030-1030-1030-1045-1100-	1027	0 à 10	25,03
1050	1030-1040-1040-1050-1055-1100-1100-1120- 1120-1120	1077	0 à 6,6	37,50
1260	1260-1260-1260-1270-1300-	1270	0 à 3	7,70
1400	1400-1410-1415-1440-1490-1490-	1441	0 à 6,4	16,43
1470	1475-1490-1500-1500-1500-1550-1560	1510	0,3 à 6,1	38,98
1780	1620-1680-1700-1720-1720-1740-1770-1780- 1780-1780-	1729	0 à 5,9	48,02
1800	1810-1810-1840-1880-1900-	1848	0,5 à 5,5	18,27
1900	1900-1900-1900-1910-1920-1950-1960-1980- 2000-	1935	0,6 à 5,8	42,78
2000	1950-1980-2020-2040-2050-2100-	2023	0,1 à 5	53,10
2100	2010-2010-2010-2020-2100-2110-2140-2200- 2200-2210-2220-2220-2240-	2130	0 à 6,6	91,5
2200	2090-2100-2240-2380-2400-	2242	0,2 à 9	66,2

Intensité du courant : 2 à 10 mA. Durée du dosage : 2 à 10 mn.

Si la moyenne des résultats paraît acceptable, il y a néanmoins une dispersion des résultats beaucoup plus grande que lors des dosages volumétriques, surtout lorsque les poids de Be en expérience sont supérieurs à 2 mg.

La méthode coulométrique nous paraît surtout intéressante pour effectuer des dosages en série de poids de Be compris entre 0,2 et 2 mg. Elle nécessite très peu de manipulations, mais n'offre pas d'avantages véritables sur la méthode volumétrique. On évite cependant, grâce à elle, la préparation et l'étalonnage, toujours longs, de la solution titaneuse titrée, surtout si l'on ne pratique que rarement des dosages de Be.

c) Conclusions.

Nous avons montré que la solution titaneuse titrée réduit rapidement et quantitativement le chromazurol en milieu sodique. La réaction ne met en jeu qu'un seul électron, comme le prouve la courbe des variations du potentiel redox au cours du dosage.

Nous pouvons ainsi doser le béryllium après l'avoir combiné au chromazurol S au sein d'un précipité facilement soluble dans la soude : les dosages volumétriques par la solution titaneuse 0,01 N, en présence d'ions tartriques, permettent de doser rapidement des poids de béryllium compris entre 0,125 et 2 mg avec une erreur moyenne de 6 pour 100.

Nous avons également étudié le dosage coulométrique du chromazurol S et par la même du béryllium qui lui est combiné : la méthode coulométrique permet la formation extemporanée d'ions Ti^{3+} au sein du colorant, grâce à la réduction cathodique d'ions Ti^{4+} . Elle fournit des résultats voisins de la méthode volumétrique, pour des poids de béryllium compris entre 0,200 et 2 mg. Cependant la dispersion des résultats est un peu plus grande que dans les dosages volumétriques. Mais la méthode coulométrique évite la préparation et l'étalonnage quotidien de la solution titaneuse titrée.

- C H A P I T R E V I -

APPLICATIONS DE LA METHODE DE DOSAGE DU BERYLLIUM

PAR LE CHROMAZUROL S.

- C H A P I T R E VI -

=====

APPLICATIONS DE LA METHODE DE DOSAGE DU BERYLLIUM

PAR LE CHROMAZUROL S.

Nous avons appliqué notre méthode au dosage du Be métal, du Be dans des minéraux tels que le béryl, et dans des organes d'animaux intoxiqués par cet ion.

A - DOSAGE DU BERYLLIUM METAL.

Nous avons cherché à appliquer notre méthode de dosage à la détermination de la pureté de ce métal. Grâce à l'obligeance du Centre de l'Energie atomique nous avons pu disposer de béryllium extrêmement pur destiné aux usages nucléaires et nous tenons à remercier vivement cet organisme de sa complaisance (cf. p. 43).

1°) Mise en solution du béryllium.

Nous avons tout d'abord appliqué la technique récente de Eberlé et Lerner (24), qui consiste à dissoudre les copeaux de Be dans une solution de brome dans le méthanol. Nous avons constaté que la dissolution est très longue dans ces conditions ; elle nécessite en plus de nombreuses opérations afin d'éliminer l'excès de brome et d'alcool. La dissolution n'a été obtenue qu'en trois jours.

Bien que le béryllium ne soit pas très soluble dans les acides (Pascal 52), nous avons pensé à le dissoudre dans ClH dilué au quart. Nous avons constaté qu'après deux heures de contact au bain-marie bouillant, la dissolution est complète, et la liqueur obtenue limpide. C'est donc tout simplement ClH dilué au quart que nous employons dans tous nos essais comme solvant du Be pulvérulent ou en tournure.

2°) Dosage du métal.

Nous dissolvons 539 mg de Be dans ClH au quart et complétons la liqueur obtenue à 500 cm³.

Des prises d'essai de 1 cm³ de cette solution, soit 1,08 mg de Be, sont traitées par le chromazurol S d'après la technique exposée dans le chapitre 3 (voir page 15) soit par 140 mg de Chr.S, 10 mg de Complexon III, et du ClNH₄ en quantité suffisante pour obtenir une concentration finale de 8

pour 100 en ce sel. Les mélanges sont chauffés, les précipités recueillis par centrifugation, lavés, dissous dans la soude.

Nous dosons directement chaque solution sodique par volumétrie. Les résultats de 4 essais parallèles sont les suivants, pour une prise d'essai de 1,078. Poids de Be retrouvé : 1,088 - 1,100 - 1,100 - 1,102 mg de Be.

Ces valeurs comportent une erreur maximum de 2,2 pour 100 ce qui nous paraît très acceptable.

Sur des précipitations identiques aux précédentes, nous dosons le Be par coulométrie. Nous trouvons dans ce cas 548-557 mg de Be pour la totalité du métal mis en jeu. L'erreur maximum est égale à 3,6 pour 100.

Ces résultats rejoignent bien les conclusions du chapitre précédent ; La méthode coulométrique, n'offre pas d'intérêt supérieur à la méthode volumétrique ; elle comporte en général une erreur supérieure à cette dernière. Elle n'offre comme avantage que son automatisme.

B. DOSAGE DU BERYLLIUM DANS LE BÉRYL.

Le béryl constitue le minéral principal de béryllium. De formule brute $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Be}_3\text{Al}_2$, ce silicate double de Be et d'Al se rencontre sous forme de prismes hexagonaux différemment colorés, constituant parfois des gemmes, telles l'émeraude verte ou l'aigue-marine bleutée. Si dans ces variétés précieuses, la teneur en Be est très proche de la composition idéale du béryl, soit 3,6 pour 100 en métal ou 14 pour 100 en OBe, la composition du béryl oscille entre les limites suivantes :

OBe	11 à 13 pour 100
Al_2O_3	17 à 19 pour 100
SiO_2	64 à 70 pour 100
Oxydes alcalins	1 à 2 pour 100
Oxyde de fer	1 à 2 pour 100 (Pascal 52).

Après l'avoir solubilisé, nous avons dosé le Be dans ce minéral, grâce à notre méthode au Chr. S, suivie d'un dosage titanométrique ou coulométrique. Nous sommes partis de Béryl provenant de la collection de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et de Prospection minière de NANCY, du béryl qui nous a été fourni par le C. E. A.[°] et enfin de l'émeraude brute de la

[°] Nous remercions à cette occasion Monsieur Le Doyen ROUBAULT ainsi que Monsieur DURAND, Chef de travaux, pour les échantillons de béryl qu'ils ont eu l'obligeance de mettre à notre disposition.

^{°°} Tous nos remerciements vont à Monsieur CHERVET, Chef du Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie Atomique, pour les différents échantillons de béryl qu'il nous a fait parvenir.

collection de Minéralogie de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

1°) Attaque du béryl et solubilisation du béryllium.

Il existe peu de méthodes permettant une solubilisation quantitative du Be contenu dans le béryl. En effet ce minéral résiste à l'action de la plupart des acides ; seule la fusion alcaline permet l'isolement du métal.

a) Les techniques utilisant FH ou F_2HK (Huré 37, Ferrer 25) ne nous ont jamais donné de bons résultats car il est très difficile d'éliminer toute la silice, puis l'excès de FH. En effet, il ne doit pas rester de FH à la fin de l'attaque du béryl, car cet acide formerait avec le Be au cours de la neutralisation ultérieure de la solution, un sel très insoluble.

b) La technique de Huguet et Bamberger (35), dont nous avons déjà parlé, nous a fourni de bons résultats ; elle consiste en une fusion alcaline. Nous allons rapidement la résumer : le minéral finement pulvérisé, est mélangé avec 2,2 fois son poids de CO_3Na_2 anhydre. Le mélange est placé dans un creuset de platine, et porté au four électrique pendant 2 Heures $1/2$ à $820 + 10^\circ C$. Le creuset est alors rapidement refroidi par immersion dans l'eau froide. La masse vitreuse obtenue est facilement séparée en morceaux que l'on désagrège dans 200 cm³ d'eau distillée bouillante avec une baguette rodée. On ajoute ensuite 4 à 5 cm³ d'acide sulfurique pur. Après nouvelle ébullition et agitation, la dissolution est totale et la liqueur obtenue est complétée à un volume connu. Parfois un peu de silice reste en suspension mais elle n'interfère pas dans l'analyse.

2°) Dosage du Be dans le béryl grâce à une méthode de référence.

Afin d'apprécier la valeur de notre méthode de dosage du Be, nous avons tout d'abord dosé cet élément, grâce à une méthode de référence. Nous avons employé le méthode de Huguet (35) (voir page 4) très proche de celle décrite par Airoidi (2) et employée par Antoine. Elle consiste en une précipitation du phosphate ammoniaco-béryllien qui, après calcination, est pesé sous forme de pyrophosphate de Be.

La solution obtenue comme il a été dit précédemment est divisée en deux parties : sur la première nous faisons deux dosages gravimétriques ; la seconde partie est dosée par le Chr. S.

50 cm³ de liqueur fortement acide, obtenue après dissolution du béryl, sont additionnés de 5 grammes de $ClNH_4$, de 2 grammes de Complexeon III et de 10 cm³ de $PO_4H_2NH_4$ à 20 pour 100. Le pH est tout d'abord amené à 2,5 par addition de NH_4OH , puis ajusté à 5,3 grâce à 50 cm³ de CH_3COONH_4 2 m. Le phosphate ammoniaco-béryllien précipite. Le précipité est recueilli, lavé avec une solution acéto-acétique amenée à pH 5,5 avec NH_4OH .

Ce précipité est dissous dans ClH dilué au 1/2, et la solution est portée à 60° C. Seul le filtrat est récupéré.

Sur le filtre demeure la silice, qui peut éventuellement être récupérée et pesée.

Le filtrat est à nouveau additionné de Complexon (Ig) de 1 cm³ de PO₄H₂NH₄ à 20 pour 100, et le phosphate ammoniaco-béryllien est reprécipité comme ci-dessus. Le précipité récupéré et calciné à 900°C nous fournit le poids de Be, exprimé en P₂O₇Be₂, contenu dans la prise d'essai.

Nous avons vérifié la valeur de cette technique, en dosant le béryllium dans deux mélanges synthétiques contenant :

<u>Mélange N° 1</u>		<u>Mélange N° 2</u>	
(NO ₃) ₂ Mg pur RP	0,99 g	SO ₄ Be, 4H ₂ O	1,0136 g
Al pur	0,25	Sel de Mohr	2 g
Fe pur pulvérisé	0,26	SO ₄ Zn	1 g
Be pur	0,0267	SO ₄ Mg	1 g
		(SO ₄) 3 Al ₂	5 g

Le premier mélange est dissous en totalité dans 20 cm³ de ClH pur additionnés de 5 cm³ de NO₃H pur. La dissolution est très rapide, la liqueur obtenue est complétée à 250 cm³. Le second mélange est facilement dissous dans l'eau, et complété au même volume.

Nous dosons pondéralement le Be dans chaque mélange, sur des prises d'essais de 50 cm³ et retrouvons :

0,0262 g de Be dans le premier mélange, au lieu de 0,0267 g.
0,0517 g de Be dans le deuxième mélange, au lieu de 0,0515 g.

soit une erreur de 1,6 et de 0,47 pour 100.

Il nous semble donc que la méthode pondérale puisse être considérée comme une méthode de référence.

3°) Dosage du Be dans le Béryl, par le chromazurol S.

Les dosages se font directement sur des liqueurs sulfuriques obtenues après la fusion alcaline du béryl. La précipitation est effectuée comme d'habitude, en présence de Complexon III. Parfois la solution contenant Be est légèrement trouble par suite de la présence de silice non solubilisée ; mais celle-ci ne gêne pas le dosage. Sur chaque solution, nous avons fait différentes précipitations afin de pratiquer à la fois des dosages volumétriques et coulométriques.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU N° 7

COMPARAISON DE DIFFERENTES METHODES DE DOSAGE DU
BERYLLIUM CONTENU DANS DIFFERENTS BERYLS

Prise d'essai de béryl pour la fu- sion alcaline	Pourcentage de Be dosé pondéralement	Pourcentage de Be dosé par coulo- métrie	Pourcentage de Be dosé par volu- mètrie
Béryl de l'ENSGPM.			
1,322 g	4,05-4,0-4,26	3,74	3,48-3,70
1,485	4,14-4,15-4,17	4,24	3,69-3,83
Béryl du C. E. A.			
0,923 g	4,91	4,97	4,79-4,87
Béryl du C. E. A. (à 13 % de OBe ou 4,68 % de Be métal)			
1,708 g	4,53	4,79	4,60-4,60-4,72
1,071 g	4,46	4,50	4,56-4,56,4,63 4,86-4,94-

Nous avons également pratiqué des dosages complets des
constituants du béryl.

Les résultats sont les suivants :

Nature de l'échantillon	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	OBe	Al ₂ O ₃	Total pour 100
Béryl de l'ENSGPM 2,159 g	66,09 %	1,01 %	11,11 % ou 3,95% en Be	18,68 %	96,89 %
Béryl Collection de Minéralogie 1,246 g	64,5 %	1,19 %	12,62% ou 4,58% en Be	17,12 %	95,43 %

Dans ces derniers dosages, nous ne retrouvons environ que 96 pour 100 du béryl mis en expérience. Le complément est très probablement constitué par les ions alcalins, et de petites quantités d'impuretés provenant de la gangue, que nous ne parvenons certainement pas à éliminer totalement.

Quoiqu'il en soit, l'ensemble de ces chiffres montre que la méthode de dosage du béryllium par le Chr.S, terminé par volumétrie ou par coulométrie, permet un dosage rapide du Be en présence de métaux voisins tel que Al et Fe.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par la technique pondérale, qui est beaucoup plus longue. Ils sont parfois un peu plus faibles que ceux fournis par cette dernière, mais l'erreur ne dépasse pas 10 pour 100.

Nous avons ensuite tenté d'appliquer notre méthode, au dosage de béryllium dans divers organes prélevés dans des animaux de laboratoire intoxiqués par ce métal.

C. ETUDE DE LA LOCALISATION DU BERYLLIUM DANS L'ORGANISME : DOSAGE DE CET ELEMENT DANS LES ORGANES PAR LA METHODE AU CHROMAZUROL.

Nous avons cherché à déterminer si notre méthode convenait aux dosages du Be dans des milieux biologiques, et, d'autre part, à étudier la localisation du béryllium dans les organes, en fonction de la dose administrée aux animaux.

On doit noter tout d'abord que les auteurs sont unanimes à reconnaître que ce métal a une toxicité très variable suivant son mode d'introduction dans l'organisme.

L'anion lié au métal joue également un rôle important dans la toxicité des produits contenant du béryllium.

1°) Toxicité du Be en fonction de la voie d'introduction :

Etude théorique

Quatre méthodes ont été expérimentées : Voies buccale, intraveineuse, pulmonaire, intrapéritonéale.

a) Action du béryllium administré par voie buccale :

Bornet (10), dès 1924, est un des premiers auteurs à étudier la toxicologie du béryllium. Il trouve que la dose toxique est voisine de 4 g de $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par Kg, lorsque ce sel est introduit par voie gastro intestinale. D'après cette valeur, on peut conclure avec lui que la toxicité du Be est faible, et voisine de celle de l'aluminium. D'autres articles (19) donnent des conclusions à peu près identiques. Le béryllium semble donc très peu toxique lorsqu'il est avalé.

Aldridge (3) en 1949, alimente des rats pendant 3 mois avec une nourriture contenant 2,5 pour 100 de $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ces animaux meurent après avoir absorbé environ 50 g de sulfate, dans un état de cachexie totale. Aucune expérience n'a jusqu'ici infirmé ces résultats.

b) Injections intraveineuses de sels de béryllium.

D'après Aldridge (3), la DL_{50} exprimée en lactate de béryllium est voisine de 0,40 mg par kg chez la Souris et chez le Rat.

c) Injections intrapéritonéales.

Bornet (10) trouve une DL_{50} égale à 50 mg par kg chez le Cobaye si on l'exprime en béryllium métal, tandis que Crowley et coll (21) signalent une dose beaucoup plus faible, 5 à 10 mg par kg, chez le Rat albinos.

d) Action par la voie pulmonaire.

Les doses, dans ce cas, sont très difficiles à calculer car il n'est pas aisé de déterminer exactement la quantité de Be qui parvient jusqu'aux poumons. Policard (69) introduit des sels de béryllium finement pulvérulents dans l'air inhalé par des rats blancs. Il ne parvient jamais à reproduire une béryllose chronique analogue à celle observée chez l'homme. Il suppose que ^{90}Be se comporte comme un excitant histiocytaire.

Müller (49) traite des souris et des rats par des suspensions d' ^{90}Be pendant de nombreuses semaines. Les particules employées ont un diamètre compris entre 3 et $10\ \mu$. Cet auteur n'observe pas non plus d'action toxique du Be sur les tissus pulmonaires.

Il est probable que la taille des particules et la solubilité dans l'eau des poussières contenant du Be, jouent un grand rôle, car seules les particules les plus fines doivent arriver jusqu'aux alvéoles pulmonaires comme c'est le cas dans la plupart des pneumoconioses.

2°) - Rôle de l'anion lié au Be.

Policard (69) remarque qu'à l'inverse de l'oxyde de béryllium, le fluorure double de Be et de Na donne des lésions pulmonaires apparentées à celles qui sont produites par certains gaz irritants respiratoires.

Aldridge (3) a comparé la toxicité des différents sels de Be en injectant à 6 lots de 30 souris une même quantité de Be sous forme de différents sels. Il injecte $10\ \mu\text{g}$ de Be par animal et obtient les résultats suivants :

<u>Nature du sel</u>	<u>Mortalité pour 100</u>
- oxyfluorure	88
- tartrate double de Na	80
- sulfate	77
- oxalate double d' NH_4	67
- lactate	66
- malate double de Na	13

De cette étude bibliographique sommaire, nous pouvons conclure que les doses toxiques, l'action exacte sur l'organisme, et le mécanisme de la pénétration du béryllium et de ses composés, sont encore mal connus.

3°) Localisation du béryllium dans l'organisme.

Etant donné les grosses différences observées à propos de la toxicité du Be suivant son mode d'introduction dans l'organisme, certains auteurs préfèrent injecter des doses infimes de Be marqué sous forme du

radioisotope $^7_4\text{Be}^*$ qu'ils dosent ensuite par la mesure de sa radioactivité. Cette méthode est 10^6 fois plus sensible que la technique classique la plus précise (21). Van Cleave (72) a remarqué que le Be est très peu mobilisé à partir du lieu de l'injection. La solubilisation diminue dans la série : citrate, sulfate et chlorure de béryllium. Après avoir fait la même remarque Crowley (21) trouve que le squelette est le principal organe de rétention (21 pour 100 du Be injecté se retrouve dans les os au bout de 64 jours). La voie d'élimination est surtout l'urine (44 pour 100 après 64 jours) et les fécès.

Au contraire, en utilisant des macroquantités de Be, Bornet (10) avait trouvé que la fixation se faisait surtout dans le foie.

4°) - Résultats expérimentaux :

Vérification de la méthode de dosage du Be par le Chr. S
en présence d'organes animaux.

Nous minéralisons différents organes, prélevés sur des cobayes ou des souris, et additionnés, avant ou après la destruction sulfonitrique, de quantités connues de sulfate de Be à $4\text{H}_2\text{O}$. Nos dosages nous ont montré que le moment où s'effectue cette addition n'intervient pas car le Be ne se volatilise pas au cours du chauffage.

a) Minéralisation.

Nous avons toujours employé la méthode sulfonitrique que nous allons rapidement résumer. Dans une fiole de Kjeldahl de 300 cm³, nous introduisons de 30 à 60 g de viscères, 1 à 2 g de SO_4KH . 10 à 50 cm³ d'acide sulfurique pur, suivant l'importance de l'échantillon. Le mélange est chauffé au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches, ce qui demande en général une nuit complète. Le résidu sec et noirâtre est additionné de NO_3H pur, chauffé à feu nu jusqu'à ce que le liquide devienne jaune clair ou incolore et ne se recolore plus en noir. Après refroidissement, puis addition de quelques cm³ de solution de SO_3NaH , à 40 pour 100 afin d'enlever l'excès de composés nitreux contenus dans le liquide, la liqueur est chauffée jusqu'à disparition des vapeurs de gaz sulfureux. Finalement, elle est refroidie et complétée à un volume connu.

b) Dosage du béryllium.

1°) Influence des phosphates.

Nous avons tout d'abord essayé d'utiliser notre méthode habituelle. La prise d'essai, soit 15 cm³ de liqueur de destruction, additionnée d'environ 1 mg de Be, est versée dans des tubes côniques de 50 cm³ en même temps que du Chr. S, du ClNH_4 , du complexon III et de l' NH_4OH jusqu'à pH 8,2 déterminé au potentiomètre Radiometer. Après un séjour de 10 mn au bain-marie bouillant le précipité est recueilli par centrifugation, lavé, puis centrifugé à nouveau. Tous les essais effectués dans ces conditions comportent de

grosses erreurs par défaut. C'est sur les dosages correspondants aux produits de destruction de souris entières que l'erreur est la plus forte (150 pour 100), elle est un peu plus faible dans le cas des tractus digestifs de cobayes (100 pour 100). Viennent ensuite le foie, la rate, le sang, les reins, et les poumons pour lesquels l'erreur n'atteint plus que 30 pour 100.

Nous avons alors supposé que c'était l'ion phosphorique, provenant des tissus, et qui forme, nous l'avons vu, un phosphate très insoluble avec le Be au pH où nous travaillons (8,2), qui empêche la formation du complexe. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté des petites quantités de phosphate à des solutions de $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus dans les dosages montrent bien que c'est l'ion phosphorique qui interfère, car nous retrouvons alors de grosses erreurs par défaut. Il est donc nécessaire d'éliminer les phosphates de nos solutions de destruction, tout en évitant d'enlever en même temps la moindre trace de Be, avant de passer au dosage de cet élément.

2°) Elimination des phosphates.

Nous avons tout d'abord essayé de précipiter les phosphates en évitant toute filtration. Dans ce but, nous versons, (d'après Charlot, 17) une solution de Cl_4Sn dans la prise d'essai amenée à pH 2; il se forme immédiatement un précipité de phosphate d'étain très insoluble à ce pH, mais qui est malheureusement soluble en milieu NH_4OH . Nous avons alors essayé de filtrer le phosphate d'étain et de précipiter le Be de la solution exempte de phosphates. Mais, bien que le Be ne précipite pas sous forme de phosphate en milieu acide, nous ne trouvons plus trace de Be dans le filtrat. Il est probable que ce métal est retenu par le précipité de phosphate d'étain.

β La technique suivante ne nous a pas donné des meilleurs résultats (Charlot 14, Chandelle 13) : Elle consiste à former le complexe phosphovanadomolybdique et à l'extraire dans un solvant organique. La phase aqueuse récupérée est évaporée à sec au bain de sable pour éliminer le corps organique dissous, reprise par l'eau et filtrée. Elle présente alors une coloration bleue due aux composés réduits du Mo, qui gêne les dosages ultérieurs. Nous avons cependant essayé de précipiter le Be dans cette solution mais nous n'en retrouvons que des traces bien inférieures à la quantité théorique.

Une seule méthode d'élimination des phosphates nous a donné des résultats valables. Elle consiste à précipiter le phosphomolybdate d' NH_4 en milieu très acide et à l'éliminer par filtration.

Nous avons adopté à notre cas particulier la technique de Treadwell (70). La prise d'essai du liquide de destruction est versée dans un bécher de 250 cm³, additionnée de 20 à 30 cm³ d'eau, de 20 cm³ de nitrate d' NH_4 à 34 pour 100 et de 10 cm³ d' HNO_3 au 1/4.

Ce mélange est porté à ébullition et additionné de 15 à 50 cm³ de molybdate d' NH_4 à 3 pour 100. Après refroidissement, filtration et lavage du précipité, le filtrat est recueilli. Il est mélangé à une grosse quantité de complexon III (500 mg environ) afin de complexer le molybdène en excès. Finalement la précipitation de Be se fait comme d'habitude par action du Chromazurol, du ClNH_4 , de l'ammoniaque, puis ébullition pendant 10 mn au bain marie bouillant, centrifugation et lavage. Les résultats obtenus sont très satisfaisants. Nous les avons résumés dans le tableau N° 8.

TABLEAU N° 8

Dosage du béryllium dans des liqueurs de destruction d'animaux
après élimination des phosphates.

Prélèvement	Be ajouté	Be retrouvé
		exprimé en mg
Souris entière N° 1	11,43	11,52
N° 2	11,43	11,61
N° 3	11,43	11,84
N° 4	11,43	11,38
N° 5	2,52	2,64
N° 6	2,52	2,84
Cobayes		
Intestins	1,11	1,12
Foie	1,11	1,08
Reins et coeur	1,11	1,00
Estomac	1,11	0,89
Poumons	1,11	1,14

Ces résultats ne sont pas tout à fait aussi bons que ceux obtenus à partir de solutions pures de sels de béryllium, mais l'erreur est assez faible pour nous permettre d'utiliser la méthode. Il faut veiller à ajouter toujours un léger excès de molybdate afin de précipiter totalement les phosphates quelle qu'en soit la teneur dans la prise d'essai. Pour cela, il est nécessaire de vérifier que le filtrat ne précipite plus par addition de molybdate.

5°) - Essais d'intoxication de cobayes par voie pulmonaire et dosage du béryllium dans ces animaux.

La principale difficulté expérimentale que nous avons rencontrée, consiste à faire vivre les cobayes pendant plusieurs semaines à l'intérieur d'un appareil étanche, dans lequel il est possible d'introduire des suspensions de divers composés du béryllium.

Nous avons tout d'abord utilisé l'appareillage suivant :

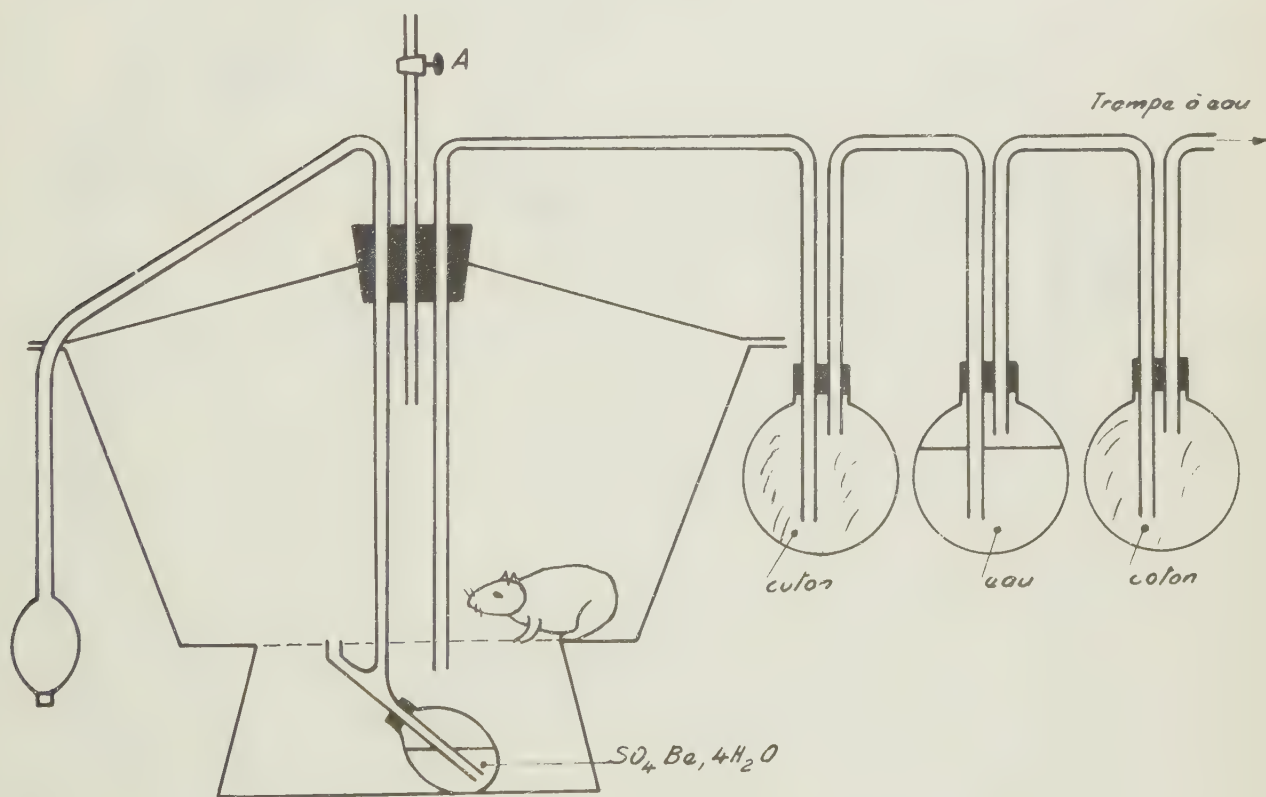


Figure I : Premier appareil utilisé pour faire agir des aérosols de sels de béryllium sur les cobayes.

Il est composé d'un dessiccateur à couvercle rôdé de 30 cm de diamètre, muni à sa partie supérieure d'un bouchon percé de 3 trous. Par le premier orifice, nous plaçons un tube de verre communiquant avec un pulvérisateur, et une poire en caoutchouc.

Le second orifice permet de faire communiquer le dessiccateur avec l'air extérieur.

Le troisième est relié à une trompe à eau par l'intermédiaire de 3 flacons laveurs placés en série. Il est ainsi possible de renouveler l'air à l'intérieur de l'appareil, les particules des sels de Be étant arrêtées par les flacons laveurs.

Pour utiliser l'appareil, on ferme le robinet A, (voir figure 1) débranche la trompe à vide pour éviter toute surpression, puis on pulvérise le sel de Be en injectant de l'air, grâce à la poire en caoutchouc. Il se forme rapidement un brouillard dans le dessiccateur. On arrête alors la pulvérisation et laisse plus ou moins longtemps l'animal dans l'atmosphère toxique.

Ce dispositif ne fournit malheureusement que des gouttelettes pulvérisées relativement grosses, qui risquent d'être arrêtées dans la trachée de l'animal avant d'atteindre les poumons. C'est pourquoi nous avons été amené à utiliser un véritable appareil à aérosol.

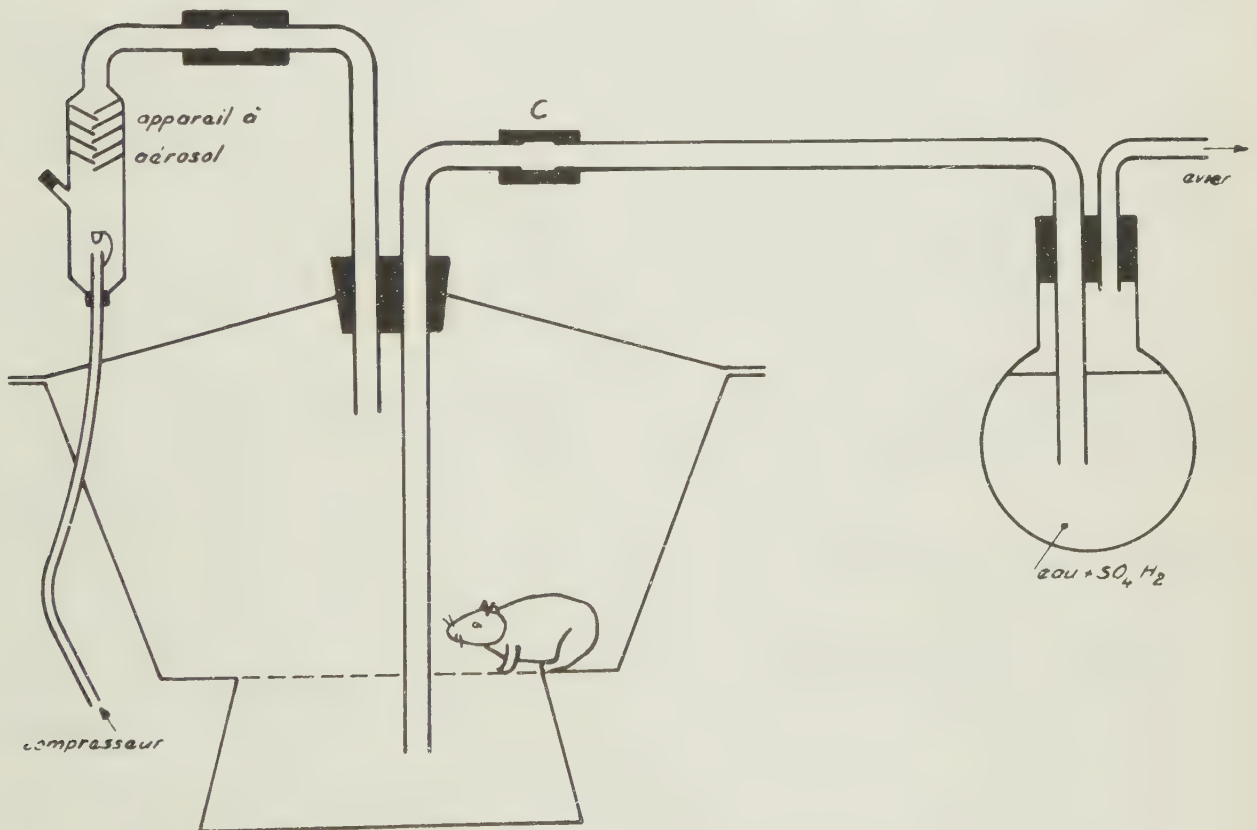


Figure 2 : Second appareil utilisé pour intoxiquer les cobayes par voie pulmonaire.

L'appareil se compose d'un compresseur branché sur une colonne à aérosol Jouan. Cet appareil envoie un nébulisat très fin dans le dessiccateur. De ce dessiccateur part un gros tube de verre qui aboutit à un flacon contenant de l'acide sulfurique dilué au 1/4, relié lui-même à l'évier. Si l'on veut laisser un moment le cobaye dans une atmosphère non

toxique , il suffit d'enlever le joint C.

Nous n'avons traité qu'un cobaye, pesant 600 g (cobaye N° 1) avec le premier appareil : Nous pulvérisons 70 cm³ de solution de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$ pur pour analyse à 2 pour 100, pendant les trois premiers jours. Le quatrième jour, nous pulvérisons 400 cm³ d'une solution à 10 pour 1000. Ce cobaye semble toujours être en très bonne santé et pèse alors 720 g. Le septième jour, nous avons récupéré son urine. Elle ne contient que 10 μg de Be pour 100. Enfin, jusqu'au douzième jour, nous pulvérisons une solution de Be à 20 pour 100, et nous sacrifions l'animal par saignée le 13ème jour. Il pèse alors 620 g. Nous avons fait 7 dosages séparés sur les organes de cet animal ; les résultats sont groupés p. 56 , Tableau N° 9.

Pour les autres cobayes, nous utilisons l'appareil N° 2.

Le second cobaye (N° 2) meurt après avoir respiré pendant 2 heures 100 cm³ de nébulisat d'une solution à 10 pour 100 de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$. A l'autopsie, les poumons étaient couverts de plaques hémorragiques. Il semble que ce soit beaucoup plus la causticité de notre solution que l'action toxique propre du Be qui ait fait mourir l'animal, car la solution utilisée a un pH de 2,4.

C'est pourquoi nous avons ensuite employé des suspensions non caustiques de sels de Be : suspension d'OBe préparé au laboratoire par chauffage du nitrate de Be pur pour analyse à 320° C (52), ou encore solution de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$ à 10 pour 100 amenée à pH 5,5 par addition d'ammoniaque.

Après douze jours d'inhalation intermittente d'une suspension aqueuse de OBe à 20 pour 100, le cobaye N° 3 est mort après avoir perdu le 1/5 de son poids. Tous ses organes semblaient normaux sauf ses poumons qui apparaissaient sanguinolents.

Enfin le cobaye N° 4 est mort après 4 jours d'inhalation de 20 g de SO_4Be amené à pH 5,5.

Les résultats de tous nos essais sont groupés dans le tableau suivant :

TABEAU N° 9

Localisation du Be dans divers organes, après action d'aérosols
de sels de Be sur les cobayes.

N° du cobaye	1	2	3	4
Durée du séjour dans l'atmosphère toxique	30 Heures	1 Heure	36 Heures	6 Heures
Poids total de Be pulvérisé	1,5 g	0,50 g	8 g	1 g
Poids total de Be retrouvé dans				
les reins (3 g)	0	traces	8 μ g	Traces
la rate (2 g)	traces	traces	traces	traces
le foie (18 g)	traces	traces	10 μ g	moins de 10 μ g
les intestins (80 g)	1,19 mg	traces	3,40 mg	1,7 mg
le sang (13 g)	0	traces	traces	traces
les poumons (5 g)	0,725 mg	traces	1,05 mg	175 μ g
patte dépouillée	traces	traces	130 μ g	traces

Il semble que le Be se retrouve surtout dans le tractus digestif et le poumon. Cependant, lorsque l'intoxication est relativement lente, il est curieux de noter que l'on en retrouve dans les muscles, et très peu dans le foie. Notre méthode de dosage permet, en tout cas, de suivre facilement la répartition du Be dans l'organisme.

6°) - Intoxication d'un cobaye par voie buccale.

Nous n'avons traité qu'un seul cobaye de cette manière, et il semble qu'il en ait très peu souffert. Nous l'avons nourri pendant 1 mois de pain trempé dans une solution de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$ à 10 pour 100. Nous lui donnions également du blé, auquel nous avons mélangé du sulfate de Be en poudre. Après un mois de ce régime le poids de l'animal a augmenté de 20 pour 100 environ.

Nous l'avons finalement tué par saignée.

Nous ne retrouvons pas de Be dans les poumons, le coeur, le foie, le sang, les pattes, la rate et les reins. Seul le tractus digestif en contient une grosse quantité : 3,40 mg. Nous rejoignons ici les résultats d'Aldridge (3) : Cet auteur estime que le Be n'est pas absorbé au niveau de l'intestin; il est très probable qu'il se transforme en phosphate de Be insoluble et non assimilable, éliminé dans les fécès.

7°) - Intoxication à la suite d'injections intrapéritonéales.

Nous avons administré à 2 cobayes des injections intrapéritonéales de sulfate de Be.

Au cobaye N° 6, pesant 420 g nous avons injecté en totalité 12,70 mg de Be métal, sous forme d'une solution de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$, à 20 pour 1000, répartis en 7 injections de 2 cm³ durant 14 jours. Au bout de 15 jours, il avait perdu à ce moment 1/3 de son poids. Son foie était très friable et s'écra-
sait à la moindre pression, sa rate était énorme.

Nous avons injecté au cobaye N° 7, 10 mg de Be sous forme de sulfate. Cet animal est mort en quatre jours ; il avait également un foie très friable, mais la rate était moins volumineuse que celle du cobaye N° 6.

Les dosages du Be dans les viscères nous ont donné les résultats suivants:

TABLEAU N° 10

Répartition du Be dans l'organisme, après injections intrapéri-
tonéales de ce toxique.

	Rate	Foie	Poumons+coeur	Tractus digestif	Pattes
Cobaye N° 6	1450 μg	230 μg	125 μg	moins de 8 μg	55 μg
Cobaye N° 7	125 μg	520 μg	traces	traces	traces

On pourrait donc conclure que lorsque l'empoisonnement est aigu comme c'est le cas avec les cobayes N° 6 et 7, le Be est d'abord arrêté par le foie puis se disperse dans l'organisme.

Quoiqu'il en soit, il nous est possible de conclure que notre méthode au chromazurol S permet des dosages rapides et suffisamment précis du béryllium dans les viscères, après élimination des phosphates.

CONCLUSIONS GENERALES

La chimie toxicologique du béryllium est dominée par les caractéristiques suivantes : ce métal semble avoir une action néfaste à des doses très faibles proches du g par m³ d'air ; d'autre part, son dosage est délicat parce que ce métal est très proche de l'Al, du Fe, du Mg, du Zn, métaux qui lui sont souvent mélangés et qui interfèrent fortement avec les réactifs organiques.

C'est pourquoi nous nous sommes proposé de mettre au point un dosage sélectif du béryllium, permettant d'évaluer rapidement des poids de métal allant du g au mg, à partir du métal pur, de ses minerais, ou de prélèvements d'organes contenant du béryllium.

1° - Nos essais d'extraction sélective du béryllium, combiné à ses réactifs déjà décrits, dans des solvants organiques, ayant échoués, nous avons cherché à obtenir une précipitation sélective de ce métal en phase aqueuse, puis à dissoudre le complexe obtenu, et à doser celui-ci.

Nous avons choisi comme réactif le chromazurol S, colorant de la série de l'hydroxytriphénylméthane, qui se combine facilement au béryllium en milieu neutre, en fournissant une laque colorée en violet.

2° - Dans le chapitre 3, nous étudions les conditions de formation et de précipitation sélective du complexe chromazurol S- béryllium : celui-ci peut être obtenu quantitativement à pH voisin de 8, en présence de ClNH₄ à 7 pour 100, en faisant agir un léger excès de solution aqueuse de chromazurol S sur la solution de béryllium. Après 10 mn de chauffage au bain-marie bouillant, le précipité floccule totalement. La réaction est spécifique du béryllium en présence de Complexon III. Le complexe peut être dissous facilement dans les solutions sodiques.

3° - La composition du complexe ainsi isolé est étudiée dans le chapitre 4 : L'analyse du taux de béryllium contenu dans le précipité lavé et séché indique que ce dernier correspond au rapport $\frac{\text{Be}}{\text{chromazurol S}} = \frac{1}{1}$. La détermination du colorant dans le précipité, grâce à des dosages de chlore, permet de conclure que le complexe ne contient que du béryllium et du chromazurol S.

La méthode des variations continues, permet la mise en évidence de deux complexes existant en phase aqueuse, et uniquement en milieu neutre : le complexe $\frac{\text{Be}}{\text{chromazurol S}} = \frac{1}{1}$, que nous retrouvons par cette seconde technique, et un complexe de composition $\frac{\text{Be}}{\text{chromazurol S}} = \frac{2}{3}$, que l'on peut considérer comme formé par absorption d'un léger excès de colorant sur le complexe précédent.

Nous avons alors mis à profit ces résultats pour doser le béryllium grâce au chromazurol S qui lui est combiné.

4° - Dans le chapitre 5, nous exposerons les résultats obtenus.

a) Des poids de béryllium inférieurs à 5/g peuvent être dosés par photolorimétrie, avec une bonne précision. Nous pouvons opérer en milieu acide, après avoir dissous le précipité dans de la soude, puis en revenant en milieu SO_4H_2 0,5 $\frac{\text{n}}{\text{g}}$, à condition d'ajouter un mélange d'éthanol et de butanone afin de dissoudre le colorant, insoluble en milieu acide.

Mais il est plus simple d'effectuer la colorimétrie en milieu NaOH $\frac{\text{n}}{\text{g}}$, puisque le précipité est directement soluble dans ces conditions.

La loi de Beer-Lambert est vérifiée, et les résultats recourent parfaitement ceux que nous obtenons par la méthode titanométrique.

b) Nous avons en effet cherché à réduire le Chr. S combiné au béryllium grâce à la solution titaneuse titrée, en milieu sodique 5 $\frac{\text{n}}{\text{g}}$, et en présence de tartrate de sodium servant à empêcher la précipitation des hydroxydes de titane tri et tétravalent.

L'étude potentiométrique de cette réduction montre que la réaction de réduction correspond au transfert d'un seul électron, ce qui permet de calculer le rapport :

$$\begin{aligned} 1000 \text{ cm}^3 \text{ de solution } \frac{\text{n}}{\text{g}} \text{ de Ti}^{3+} &= 1 \text{ mole de colorant} \\ &= 1 \text{ atome-g de béryllium.} \end{aligned}$$

Les nombreux dosages effectués, tant sur des solutions aqueuses de Chr. S que sur les liqueurs obtenues en dissolvant les précipités (Chr. S-Be) dans la soude, fournissent de bons résultats pour des poids de béryllium compris entre 125 μg et 2 mg, à condition de tenir compte dans le calcul d'un essai à blanc.

Pour des poids de béryllium compris entre 5 μg et 125 μg , nous employons la méthode photolorimétrique, après avoir effectué une dilution convenable de la liqueur à doser

c) La solution titaneuse étant de conservation difficile, nous avons ensuite cherché à éviter son emploi, en préparant extemporanément les ions Ti^{3+} grâce à la réduction électrolytique de Cl_4Ti . Nous avons ainsi étudié un dosage coulométrique du chromazurol S, combiné ou non au béryllium.

La coulométrie permet effectivement le dosage du béryllium : en effet, la réduction cathodique d'une solution de Cl_4Ti par un courant constant d'intensité comprise entre 2 et 10 mA, en atmosphère d'azote, produit une décoloration du Chromazurol au bout de quelques minutes. La mesure précise de ce temps suffit, grâce à un calcul très simple, pour déduire le poids

de Be associé au colorant. Les résultats ont une précision voisine de celle observée dans la méthode volumétrique : mais la technique coulométrique évite la préparation de la solution titaneuse titrée, et permet des dosages en série.

En conclusion, le Chromazurol S précipite sélectivement et quantitativement le béryllium : le complexe recueilli peut être dosé par photocolorimétrie, titanométrie ou coulométrie. Les dosages comportent une erreur moyenne de 4 pour 100, pour des poids de béryllium allant du μ g à 2 mg. Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de ce métal dans des minéraux, et des organes prélevés sur des animaux intoxiqués par le béryllium.

Dans le 6ème chapitre, nous montrons que la méthode est applicable à la détermination de la pureté du béryllium métal, et au dosage de ce dernier dans le béryl : dans ce cas l'erreur atteint parfois 10 pour 100, mais la technique au chromazurol est beaucoup plus rapide que la méthode pondérale employée comme méthode de référence.

Lorsque nous cherchons à doser le béryllium contenu dans des organes prélevés sur des animaux, nous constatons que les phosphates provenant des tissus vivants gênent considérablement le dosage. Nous sommes parvenu à éliminer l'ion phosphorique sous forme de phosphomolybdate, en milieu acide, après quoi le béryllium peut être traité par le chromazurol selon notre technique habituelle.

C'est ainsi que nous pouvons étudier la répartition quantitative du béryllium chez des cobayes intoxiqués par divers sels de béryllium, par voie pulmonaire, perorale ou parentérale.

Le béryllium se retrouve en grande partie dans les poumons et le tractus digestif si le toxique est inhalé, et dans la rate et le foie pour les autres cas.

Nous avons ainsi montré que notre méthode de dosage du béryllium est aisément applicable à l'étude toxicologique de ce métal, après destruction sulfo-nitrique de la matière organique ; les dosages demandent quelques heures à partir du prélèvement d'organes.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) - AGRINIER (H.) : Chimie analytique, 1960, 42 , N° 12, p. 600.
- (2) - AIROLDI (R.) : Ann. Chim. Ital. , 1951, 41 , N° 7, p. 478.
- (3) - ALDRIDGE (W.N.) , BARNES (J.M.) , DENZ (F.A.) : The british Journal of experimental Pathology, 1949, 30 , p. 375.
- (4) - ALEKSEEVA (V.M.) , RUSANOV (A.K.) : Zh. anal. Khim. , S. S. S. R. , 1957, 12 , N° 1, p. 23. (in Bull. Sign. , 19-3565).
- (5) - ANALYTICAL CHEMISTRY : Revue bibliographique annuelle , Avril 1959, N° 4, part II, 31 , p. 636.
- (6) - ANTOINE (M.J.) : Thèse Doct. Pharmacie, Nancy, 1959.
- (7) - BHATTACHARYA (A.K.) , RA0 (G.S.) : Curr. Sci. , India, 1959, 28 , N° 6, p. 241. (in Bull. Sign. , 21-17724).
- (8) - BHATTACHARYA (A.K.) , RA0 (G.S.) : Symp. Chem. Co-ord. Comp. , Agra, 1959. Allahabad , Nation. Acad. Sci. India , 1959 , p. 98. (in Bull. Sign. 21-38588).
- (9) - BLANQUET (P.) : Anal. Chim. Acta , 1957, 16 , p. 44.
- (10) - BORNET (L.) : Thèse Doct. Pharmacie , Lyon , 1924.
- (11) - BOSE (J.C.) , SRINWASULU, RAGHAVA RA0 (Bh. S. V.) : Z. anal. Chem. , 1958, 162 , p. 93.
- (12) - BUDANOVA (L.M.) , ZHUKOVA (N.A.) : Zavodsk. Lab. S. S. S. R. 1959, 25 , N° 4, p. 411. (in Bull. Sign. 20-89889).
- (13) - CHANDELLE (R.) : Leçons de chimie analytique, 2 , Presses universitaires de Liège , 1948.
- (14) - CHARLOT (G.) : Analyse quantitative minérale, Masson, Paris, 1961.
- (15) - CHARLOT (G.) : Modern electroanalytical méthodes, Elsevier publishing Company, Amsterdam, 1958.
- (16) - CHARLOT (G.) : Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative, 2^e éd. , Masson, Paris, 1956.

- (17) - CHARLOT (G.) , BEZIER (D.) : Analyse quantitative minérale, 3^e éd. , Masson , Paris, 1955.
- (18) - CHZHOV-SIN , MURATOV (K. Sh.) , NOVOSELOVA (A. V.) : Zavodsk. Lab. S. S. S. R. , 1959, 25 , N° 11, p. 1292. (in Bull. Sign. 21-58466).
- (19) - COMAR (M.) : Encyclopédie médicochirurgicale, 16011-E ¹⁰ , p. 8.
- (20) - CRAWLEY (R. H. A.) : Anal. Chim. Acta , Pays-Bas , 1960, 22 , N° 5 , p. 413.
- (21) - CROWLEY (J. F.) , HAMILTON (J. G.) , SCOTT (K. G.) : Journal of biological Chemistry, 1949, 177 , p. 975.
- (22) - CUTA (F.) : Anal. Chim. Acta , Pays-Bas , 1958, 18 , N° 1, p. 45.
- (23) - DEBNAM (A. H.) : Bull. Instn. Ming Metal. , Trans. , G. B. , 1959-1960, 69 , N° 7, p. 343. (in Bull. Sign. 21-108716)
- (24) - EBERLE (A. R.) , LERNER (M. W.) : Anal. Chem. , 1960, 32 , N° 2 p. 146.
- (25) - FERRER (A.) : Proc. 2nd U. N. internation. Conf. peaceful uses atomic energy, Geneva, 1958, III . Geneva, U. N. , 1958, p. 598.
- (26) - FLORENCE (T. M.) : Anal. Chim. Acta , Pays-Bas, 1959, 20 , N° 5, p. 472. (in Bull. Sign. 20-89852)
- (27) - GOTO (H.) , KAKITA (Y.) : J. Chem. Soc. Jap. , pure Chem. Sect. , 1959 , 80 , N° 12, p. 1448 . (in Bull. Sign. 21-70166) .
- (28) - GOTO (H.) , KAKITA (Y.) : HOSOYA (M.) : J. Jap. Inst. Metals, 1960, 24 , N° 1, p. 32. (in Bull. Sign. 21-94312).
- (29) - GRIGNARD (V.) : Précis de chimie organique, Masson, Paris, 1937.
- (30) - GUSEV (S. I.) , KUMOV (V. I.) , SOKOLOVA (E. V.) : Zh. anal. Khim. S. S. S. R. , 1957 , 12 , N° 1, p. 55 . (in Bull. Sign. 19-3453).
- (31) - GYÖRBIRÖ (K.) : Magyar Kém. Folyóirat , 1959, 65 , N° 9 , p. 354. (in Bull. Sign. 21-38390)
- (32) - HARASAWA (S.) , SAKAMOTO (T.) : J. Chem. Jap. , pure Chem. Sect., 1956, 77 , N° 1, p. 165.
- (33) - HASSELMANN (M.) : Ann. pharm. fr. , 1958, 16 , N° 3, p. 195.

- (34) - HILL (U. T.) : Anal. Chem. , 1958 , 30 , N° 4, p. 521.
- (35) - HUGUET (J.L.) , BAMBERGER (C. L.) : Proc. 2nd. U. N. internation. Conf. peaceful uses atomic energy, Geneva, 1958, III .
Geneva, U. N. 1958 , p. 595.
- (36) - HUNT (E. C.) , STANTON (R. E.) , WELLS (R. A.) : Bull. Instn. Mining Metal. , Trans. , G. B. , 1959-1960 , 69 , N° 7 , p. 361.
(in Bull. Sign. 21. 94313).
- (37) - HURE (J.) , KREMER (M.) , LE BERQUIER (F.) : Anal. Chim. Acta 1952, 7 , p. 37.
- (38) - HUTTER (J. C.) : Energie nucléaire, 1959 , 1 , N° 4 , p. 172.
- (39) - JOB (P.) : Ann. Chim. , 1928, 9 , p. 113.
- (40) - KARANOVICH (G. G.) : Trudy Vsesoyuz. Nauch. -Issledovatel. Inst. Khim. Reaktivov. , 1956, N° 21, p. 43 . (In Chem. Abstr. 1959-3980 b).
- (41) - KOUALENKO (P. N.) , GEJDEROVICH (O. I.) : Zh. anal. Khim. , S. S. S. R. , 1959, 14 , N° 5, p. 634. (in Bull. Sign. 21. 58559).
- (42) - LAZARE (J.) : Thèse Doct. Pharmacie , Nancy, 1960.
- (43) - LINGANE (J. J.) : Anal. Chem. , 1958, 30 , N° 11, p. 1716.
- (44) - LUKIN (A. M.) , ZAVARIKHINA (G. B.) : Zh. anal. Khim. , S. S. S. R. 1956, 11 , n° 4, p. 393. (in Bull. Sign. 18-20785).
- (45) - MALAT (M.) , TENOROVA (M.) : Chem. Listy , 1957 , 51 , p. 2135 .
(in Chem. Abstr. 52 , 2662 a).
- (46) - MEITES (L.) , MOROS (S. A.) : Anal. Chem. , 1959, 31 , N° 1, p. 23.
- (47) - MUKHERJI (A. K.) , DEY (A. K.) : Chim. anal. , 1958, 40 , N° 8, p. 299.
- (48) - MUKHERJI (A. K.) , DEY (A. K.) : Proc. indian Sci. Congr. , 1958, 45,
part 3, p. 153. (in Bull. Sign. 20-104979).
- (49) - MULLER (P.) : Schweiz. Ztschr. allg. Path. , 1952 , 15 , p. 354.
- (50) - OWENS (E. G.) , YOE (J. H.) : Anal. Chem. , 1960 , 32 , N° 10, p. 1345
- (51) - PARSON (J. S.) , SEAMAN (W.) : Anal. Chem. , 1955, 27 , N° 2, p. 210.

- (52) - PASCAL (P.) : Nouveau traité de chimie minérale, 4 , Masson, Paris, 1958.
- (53) - POWELL (R. J.) , PHENNAH (P. J.) , STILL (J. E.) : Analyst G. B. , 1960, 85 , N° 1010 , p. 347. (in Bull. Sign. 21.108955)
- (54) - PRZHEVAL'SKIJ (E. S.) , BELJAVSKAJA (T. A.) , GOLOVINA (A. P.) : Vestn. Moscov. Univ. , Ser. Mat. Mekh. Astr. Fiz. Khim. , 1956 , 2 , N° 1, p. 191. (in Bull. Sign. 19-12582)
- (55) - PRZHEVAL'SKIJ (E. S.) , MOISEEVA (L. M.) : Zh. anal. Khim. , S. S. S. R. , 1960 , 15 , N° 1, p. 117. (in Bull. Sign. 21-81428).
- (56) - REVISION (D.) : Anal. Chem. , 1953 , 25 , p. 794.
- (57) - SANDELL (E. B.) . Colorimetric determination of traces of metals, 3^e éd. , Interscience publishers, New York , 1959.
- (58) - SCHULZE (J.) : Index des colorants , 7^e éd. , 1931.
- (59) - SEN GUPTA (A. K.) : J. Indian chem. Soc. 1957 , 34 , N° 10, p. 725. (in Bull. Sign. 19-77142).
- (60) - SERDJUK (L. S.) , FEDOROVA (G. P.) : Ukrain. Khim. Zh. , 1958, 24 , N° 3, p. 384. (In Bull. Sign. 20-46161).
- (61) - SHIBATA (S.) , TAKEUCHI (F.) , MATSUMAE (T.) : (Govt. Ind. Research Inst., Nagoya), Bull. Chem. Soc. Japan , 1958 , 31 , p. 888.
- (62) - SILL (C. W.) , WILLIS (C. P.) : Anal. Chem. , 1959 , 31 , N° 4 , part 1 , p. 598.
- (63) - SILVERMAN (L.) , SHIDELER (M. E.) : Anal. Chem. , 1959, 31 , N° 1, p. 152.
- (64) - SMYTHE (L. E.) : Industr. Chemist. G. B. , 1957, 33 . N° 392, p. 501.
- (65) - SOMMER (L.) , KOLARIK (Z.) : Chem. listy , 1956 , 50 , p. 1445. (in Chem. Abstr. 51-940 h).
- (66) - STROGANOV (N. S.) : Vest. moskov. Univ. Ser. VI , Biol. Pochvov. 1960, 15 , N° 2 , p. 3 . (in Bull. Sign. 22-131585)
- (67) - SULCEK (Z.) , MICHAL (J.) , DOLEZAL (J.) : III Conf. anal. Chem. Praha 1959. S. l. n. d. 20,5 x 14,25, (in Bull. Sign. 21-94268)
- (68) - THEIS (M.) : Z. anal. Chem. 1955, 144, p. 192.

- (69) - TOLOT (F.) , ROCHE (L.) : Encyclopédie médico-chirurgicale ,
16011 E¹⁰ , p. 2.
- (70) - TREADWELL (F.P.) : Manuel de chimie analytique, 2 , Dunod, Paris
1934.
- (71) - TUTUNDZIC (P.S.) : Anal. Chim. Acta. , Pays-Bas, 1958, 18 , N°1,
p. 60.
- (72) - VAN CLEAVE (C.D.) , KAYLOR (C.T.) : Archives of industrial
hygiene occupational medicine, 1953, 7 , p. 967.
- (73) - VEILLERETTE (C.) : Thèse Doct. Pharmacie , Nancy, 1957.
- (74) - VENKATARATNAM (G.) , RAGHAVA RAO (Bh.S.V.) : J. Sci. industr.
Res. , India, 1958, 178 , N° 9, p. 360. (in Bull Sign. 20-46262)
- (75) - VOSBURGH (W.C.) , COOPER (G.R.) J. amer. chem. Soc. , 1941,
63 , p. 437.
- (76) - WELCHER (F.J.) : Organic analytical Reagents, 3^e éd. , Van Nostrand,
New York ,1947.
- (77) - WEST (P.W.) , MUKHERJI (A.K.) : Anal. Chem. , 1959, 31 , N° 5,
p. 947.
- (78) - WOOD (J.H.) : Mikrochim. Acta , 1955 , p. 11.

UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DE PHARMACIE
-:-:-:-

T H E S E

présentée par Mr. Claude FREUND

Né le 12 Mars 1935

à Neuves-Maisons

nationalité française

et portant le titre : Dosage du béryllium par le chromazurol S .

Application à la détermination de cet élément dans les minéraux et les
tissus animaux .

Vu,

NANCY

. le 12 AVR 1961

Le Président de thèse,

Vu et approuvé

NANCY, le 12 AVR 1961

Le Doyen de la Faculté,

Vu et permis d'imprimer

NANCY, le 13 AVRIL 1961

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

J. J. J.



P. IMBS

P. M. R.

10, Rue de Serre, 10

N A N C Y

